

REINALDO STRAPASSON

**VALORIZAÇÃO DO POLIPROPILENO ATRAVÉS DE SUA MISTURA
E RECICLAGEM**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Sandro Campos Amico, Ph. D.

Co-orientadora: Prof. Thais H. D. Sydenstricker, D. Sc.

CURITIBA

2004

AGRADECIMENTOS

A Deus, pois, sem ele nada seria possível.

Ao meu orientador Professor Dr. Sandro Campos Amico, pela grande ajuda recebida.

À Professora Dra. Thais H. D. Sydenstricker, pela co-orientação.

Aos meus irmãos Rogério Antonio, na análise de infravermelho e a José Lauro.

À Milena Pereira pela ajuda na realização dos experimentos, tração, densidade e injeção.

À Eletrolux do Brasil, na pessoa de Leomar Suchevis, pelas análises de MFI.

Ao Antônio Frimmel da Universidade Estadual de Londrina, pelas análises de TGA e DSC.

Aos professores Irineu Mazzaro (Física) e a professora Maria Aparecida B. Gomes (Química), na realização dos difratogramas de Raios-X.

À Braskem do Brasil, pela doação de parte do material utilizado.

Ao Programa de Pós-Graduação da Engenharia Mecânica, pela compra de material de consumo.

Aos professores Carlos de Carvalho e Ireno Denicolo (Física), pela dispensa parcial no serviço.

À minha colega Valcineide Tanobe, pela ajuda no material didático.

Ao Curso Técnico do Petróleo, pelo uso da extrusora.

À minha mãe Olívia e a minha esposa Maria Elisabete, pelo carinho que sempre dispensaram a mim.

Ao meu pai Lauro (in memoriam), que deixou a importância de seguir nos estudos.

Finalmente, a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma para a realização desse trabalho.

RESUMO

A valorização do polipropileno (PP) tanto pela preparação de blendas com o polietileno de baixa densidade (PEBD) como pelo seu reprocessamento pode contribuir para tornar a reciclagem mecânica uma atividade mais lucrativa. Os objetivos específicos deste trabalho foram: (a) Reprocessar o PP em até sete ciclos de extrusões, para verificação da variação das suas propriedades, e (b) Produzir diferentes blendas de PP/PEBD por moldagem por injeção em diferentes condições para avaliação do comportamento mecânico destes materiais. Dentre os resultados apresentados, verificou-se que durante a reciclagem do PP embora tenha havido apenas pequenas variações na tensão de escoamento e no módulo elástico, houve uma grande variação no alongamento na ruptura, e com isso o número máximo de ciclos que o PP pode ser submetido sem perdas significativas nas propriedades diminui significativamente. As blendas produziram curvas tensão-deformação em ensaios de tração bastante dependentes da sua composição e não foi observado um comportamento global compatível com a lei das misturas para todas as composições, especialmente no que se refere à presença do escoamento e ao alongamento na ruptura, explicado pela incompatibilidade destas blendas, que foi notadamente identificado para a composição com 50% de cada constituinte. O comportamento das blendas foi bastante dependente também da temperatura de processamento, e diferentes blendas apresentaram condições ótimas de processamento distintas. Não obstante, foi obtida uma variação monotônica (linear) da tensão de escoamento e do módulo elástico com a composição da blenda, sendo maior para o polipropileno puro. A adição de 25% de PEBD ao PP pode ser tão prejudicial às propriedades do PP quanto a utilização de uma temperatura de processamento inadequada, 10°C superior à ótima (180°C). A blenda com 25% de PP em PEBD apresentou uma redução significativa da resistência ao impacto do material e com o aumento do teor de PP (de 25 a 50%) o modo de falha passa de dúctil a quebradiço. A análise estatística comparativa de médias utilizada conferiu uma maior confiabilidade aos valores de propriedades mecânicas, sendo importante para alertar da necessidade de análises mais rigorosas quando se relatam resultados de blendas e reciclagem.

Palavras-chave: Reciclagem, polipropileno, polietileno de baixa densidade, blendas físicas, blendas, propriedades mecânicas

ABSTRACT

In order to value the commercial use of polypropylene (PP), one can resort to blends with polyethylene or to the recycling of PP in multiple extrusions, both contributing to make the recycling activity more economically attractive. The main aims of this experimental research work was: (a) To reprocess PP up to seven extrusion cycles, assessing the variation on its properties, and (b) To make different blends of PP/LDPE (low-density polyethylene) via injection molding carried out under different processing conditions to evaluate the mechanical properties of these materials. It was verified that although only minor changes have been noticed in the yield strength and elastic modulus of the recycled PP, there has been a large variation in its ultimate tensile strain, so that the maximum number of recycling cycles that PP can withstand without significant loss of its total mechanical properties falls considerably. The blends yielded tensile stress-strain curves very dependent on their composition, and a global behavior compatible to the rule of mixtures was not observed for all compositions, especially regarding to the presence of necking and ultimate tensile strain, explained by the incompatibility of these plastics, notably identified for the 50% PP blend. The behavior of the blend was also very dependent on the processing temperature, and different blends showed distinct optimum injection temperatures. Nevertheless, a monotonic (linear) variation of the yield strength and elastic modulus with the blend composition was demonstrated. Addition of 25% of LDPE to the PP may result in similarly degrading of its mechanical properties as it also happens when an inadequate processing temperature 10°C higher than the optimum one is used. When 25% of PP is added to the LDPE, there is a significant decrease of impact strength of the latter, and a continuous increase of PP content (from 25% to 50%) makes the failure mode change from ductile to brittle. Statistical analyses comparative of the means (Tukey honest significant difference HSD – test) conferred a higher degree of reliability to the results regarding mechanical properties, being important to alert to the need of carrying out more rigorous statistical analyses when reporting values concerning blends or recycling.

Key-words: Recycling, polypropylene, low-density polyethylene, mixtures, blends, mechanical properties.

TRABALHOS PUBLICADOS E SUBMETIDOS

- Propriedades Mecânicas das Mistura Polipropileno/Polietileno e Polipropileno/Polipropileno Reciclado. R. Strapasson, P. Almeida, T. Sydenstricker e S. Amico. Anais do II Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação - COBEF, Uberlândia/MG, 2003.
- Propriedades Mecânicas das Misturas Polipropileno/Polietileno e Polipropileno/Polipropileno Reciclado. M. Muller, P. Almeida, R. Strapasson, S. Amico e T. Sydenstricker. Anais do II Encontro dos Programas de Recursos Humanos em Petróleo e Gás Natural do Paraná, Curitiba/PR, 2002.
- Análise da Influência de Múltiplas Extrusões nas Propriedades Mecânicas do Polipropileno. R. Strapasson, M. Rodrigues, T. Sydenstricker e S. Amico. Anais do XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ, Curitiba/PR, 2004. (aceito)
- Influência da Composição e da Temperatura de Injeção nas Propriedades Mecânicas de Blendas de Polipropileno e Polietileno de Baixa Densidade. R. Strapasson, M. Rodrigues, S. Amico, T. Sydenstricker. Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais/CBECIMAT, Porto Alegre/RS, 2004. (aceito)

SUMÁRIO

AGRADECIMENTO.....	i
RESUMO.....	ii
TRABALHOS PUBLICADOS E SUBMETIDOS.....	iii
LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	ix
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E CONTEXTUALIZAÇÃO.....	1
CAPÍTULO II – OBJETIVOS.....	8
CAPÍTULO III – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
3.1 – Aspectos Gerais.....	9
3.2 – Polímeros de Uso Geral e de Engenharia.....	10
3.3 – Polietileno.....	11
3.4 – Polipropileno.....	13
3.4.1. – Comportamento Termo-Mecânico do Polipropileno.....	14
3.4.2 – Degradação do Polipropileno.....	17
3.5 – Blendas de Polipropileno e Outros Polímeros.....	19
3.5.1 – Blendas de Polipropileno e Polietileno de Baixa Densidade.....	20
3.6 – Reciclagem.....	22
3.6.1 – Reciclagem Primária.....	24
3.6.1.1 – Reciclagem do Polipropileno.....	25
3.6.2 – Reciclagem Secundária.....	26
3.6.3 – Reciclagem Terciária.....	26
3.6.4 – Reciclagem Quaternária.....	27
3.7 – Processos Transformadores de Plásticos.....	27
3.7.1 – Extrusão.....	29
3.7.2 – Moldagem por Injeção.....	31
CAPÍTULO IV – MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
4.1 – Materiais Utilizados.....	34
4.1.1 – Polipropileno.....	34
4.1.2 – Polietileno de Baixa Densidade.....	34
4.2 – Métodos.....	35
4.2.1 – Extrusão.....	35
4.2.2 – Injeção de Corpos de Prova.....	36
4.2.3 – Caracterização Física e Química.....	37
4.2.3.1 – Densidade Relativa.....	37
4.2.3.2 – Índice de Fluidéz (MFI).....	38
4.2.3.3 – Índice de Cristalinidade.....	39
4.2.3.4 – Identificação Química.....	39
4.2.4 – Caracterização Térmica.....	40

4.2.4.1 – Análise Termogravimétrica (TGA).....	40
4.2.4.2 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	40
4.2.5 – Caracterização Mecânica.....	41
4.2.5.1 – Ensaios de Tração.....	41
4.2.5.2 - Ensaios de Impacto.....	41
4.2.6 – Análise Estatística.....	43
 CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÕES I – RECICLAGEM DO POLIPROPILENO.....	 44
5.1 – Propriedades Gerais.....	44
5.2 – Propriedades Mecânicas.....	49
 CAPÍTULO VI – RESULTADOS E DISCUSSÕES II – BLENDA DE POLIPROPILENO E POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE.....	 54
6.1 – Propriedades Mecânicas.....	55
6.1.1 – Comportamento das Blandas em Ensaios de Tração.....	55
6.1.2 – Comportamento das Blandas em Ensaios de Impacto.....	70
 CAPÍTULO VII – CONCLUSÕES.....	 74
 CAPÍTULO VIII – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	 76
 CAPÍTULO IX – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Colégio Estadual Vereador Pedro Piekas e galpão anexo da Usina de Reciclagem de Plásticos.....	2
Figura 1.2 - Organograma para utilização do lixo plástico do Centro Politécnico da UFPR	5
Figura 3.1 - Esquema da reação básica de polimerização para formação do polietileno.....	12
Figura 3.2 - Esquema da reação de polimerização para formação do polipropileno.....	14
Figura 3.3 - Efeito da velocidade de ensaio na resposta do PP em ensaio de tração uniaxial (Extraído de Costa <i>et al.</i> , 2000).....	16
Figura 3.4 - Micrografia de MEV da superfície de fratura de PP tracionado a 500 mm/min (Aumento = 78X).....	17
Figura 3.5 – Sistema de codificação para plásticos ABNT.....	24
Figura 4.1 –Diferentes vistas da extrusora utilizada no reprocessamento de PP.....	35
Figura 4.2 – Injetora utilizada na preparação de corpos de prova.....	36
Figura 4.3 – Reforma da injetora utilizada; verde (antes) e azul (após a recuperação).....	37
Figura 4.4 – Reforma da injetora utilizada; verde (antes) e azul (após a recuperação) – cont.....	38
Figura 4.5 - Máquina Universal de Ensaios.....	42
Figura 4.6 - Detalhe do extensômetro utilizado no ensaio de tração.....	42
Figura 4.7 - Equipamento utilizado para os ensaios de impacto.....	43
Figura 5.1 - Difratoograma de raios-X para os ciclos 0, 4 e 7.....	45
Figura 5.2 - Detalhamento do Difratoograma de raios-X da figura 5.1.....	46
Figura 5.3 - DSC para os ciclos de extrusão 0, 4 e 7.....	47
Figura 5.4 - TGA para os ciclos de extrusão 0, 4 e 7.....	48
Figura 5.5 - Espectro de infravermelho (FT-IR) para os ciclos de extrusão 0, 4 e 7.....	48
Figura 5.6 - Curva tensão- deformação para os ciclos 0, 4 e 7.....	49
Figura 5.7 - Fotos dos corpos de prova antes e após o ensaio de tração: (a) Corpo de prova original utilizado para o ensaio de tração; (b) Corpo de prova após deformação a 800% para o ciclo zero; (c) Corpo de prova tracionado para o ciclo quatro, e (d) para o ciclo sete	50
Figura 5.8 - Região inicial da curva tensão- deformação para os ciclos 0, 4 e 7.....	51
Figura 5.9 - Médias de tensão de escoamento do PP submetido a 7 ciclos de extrusão.....	52
Figura 5.10 - Médias do módulo elástico do PP submetido a 7 ciclos de extrusão.....	53
Figura 6.1 - Curva tensão-deformação para o PP (100%) em diferentes temperaturas de injeção.....	55
Figura 6.2 - Curva tensão-deformação para a blenda PP/PEBD (75/25) em diferentes temperaturas de injeção.....	56
Figura 6.3 - Curva tensão-deformação para a blenda PP/PEBD (50/50) em diferentes temperaturas de injeção.....	57
Figura 6.4 - Curva tensão-deformação para a blenda PP/PEBD (25/75) em diferentes temperaturas de injeção.....	57
Figura 6.5 – Curva tensão-deformação para o PEBD (100%) em diferentes temperaturas de injeção.....	58
Figura 6.6 - Curva tensão-deformação para os diferentes materiais injetadas a 170°C.....	59
Figura 6.7 - Curva tensão-deformação para os diferentes materiais injetadas a 180°C.....	60
Figura 6.8 - Curva tensão-deformação para os diferentes materiais injetadas a 190°C.....	60
Figura 6.9 - Curva tensão-deformação para os diferentes materiais injetados a 200°C.....	61
Figura 6.10 - Resistência à tração média em função da composição da blenda.....	63

Figura 6.11 - Gráfico de colunas da variação da resistência à tração média em função da composição da blenda e análise de diferenças significativas.....	64
Figura 6.12 - Gráfico de colunas da variação da resistência à tração média em função da temperatura de injeção da blenda e análise de diferenças significativas.....	65
Figura 6.13 - Módulo elástico médio em função da composição da blenda.....	66
Figura 6.14 - Gráfico de colunas da variação do módulo elástico médio em função da composição da blenda e análise de diferenças significativas.....	66
Figura 6.15 - Gráfico de colunas da variação do módulo elástico médio em função da temperatura de injeção da blenda e análise de diferenças significativas.....	67
Figura 6.16 - Variação do alongamento na ruptura em função da temperatura de injeção da blenda.....	67
Figura 6.17 - Gráfico de colunas da variação do alongamento na ruptura médio em função da temperatura de injeção da blenda.....	68
Figura 6.18 - Gráfico de colunas da variação da resistência ao impacto média em função da composição da blenda e análise de diferenças significativas.....	72
Figura 6.19 - Gráfico de colunas da variação da resistência ao impacto média em função da temperatura de injeção da blenda e análise de diferenças significativas.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Propriedades típicas de diferentes polietilenos.....	12
Tabela 4.1 - Propriedades do Polipropileno (PP).....	34
Tabela 4.2 - Propriedades do polietileno de baixa densidade (PEBD).....	35
Tabela 5.1 - Influência da reciclagem sobre a densidade do PP.....	44
Tabela 5.2 - MFI e Índices de cristalinidade para o PP para os ciclos 0, 4 e 7.....	44
Tabela 5.3 - Influência dos ciclos de extrusão nas propriedades mecânicas do PP.....	51
Tabela 6.1 - Influência da composição e do processamento das blendas nas propriedades em tração.....	62
Tabela 6.2 - Influência da composição e do processamento das blendas no alongamento na ruptura.....	69
Tabela 6.3 - Influência da composição e do processamento das blendas na resistência ao impacto.....	71

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E CONTEXTUALIZAÇÃO

Dentre os consensos que vêm sendo construídos sobre o desenvolvimento local integrado e sustentável (Franco, 1998), a melhoria da qualidade de vida das populações é o maior objetivo.

Faz-se urgente portanto, uma maior sensibilização frente aos problemas sociais com a implementação de projetos que minorem as desigualdades e levem a sociedade de fato ao desenvolvimento sustentável. Reconhece-se, desta maneira, a necessidade da redução dos contrastes sociais para viabilizar a coexistência pacífica entre as massas populacionais.

Das cidades brasileiras, Curitiba é sem dúvida a que possui o melhor programa de Coleta Seletiva (Franco, 1998), atendendo atualmente a mais de 1.500.000 habitantes. No entanto, a cidade não conta com pesquisa sistemática na área de reciclagem de plásticos. Nessa direção, a Universidade Federal do Paraná (UFPR) está implantando um grupo de pesquisa no departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC) voltado para a reciclagem de plásticos, de modo a contribuir para uma maior utilização e valorização do material recuperado do lixo. Um projeto educacional do DEMEC da área de reciclagem de plásticos e apoiado pela Fundação Vitae permitiu a construção de uma Usina de Reciclagem de Plásticos, empreendimento parceiro da UFPR que visa o desenvolvimento de pesquisa, a geração de recursos para garantia da auto-sustentabilidade do projeto e contribui para a redução do impacto ambiental gerado pela disposição de lixo plástico em aterros sanitários. Esta Usina de Reciclagem de Plásticos fica localizada no Colégio Vereador Pedro Piekas em Almirante Tamandaré, distante aproximadamente 25 km do Centro Politécnico/UFPR.

O empreendimento possui lavadora, tanque de decantação, secadora, 2 aglutinadores, 2 extrusoras e 2 granuladores e foi montado em um galpão de 150 m² no terreno de 2000 m² deste Colégio. A Figura 1.1 mostra fotos do colégio onde está situado o galpão e a usina após sua inauguração em setembro de 2002.

Reciclagem de Plásticos: Potencial Gerador de Novos Negócios e Empregos

Clientes cada vez mais exigentes, novos sistemas de gestão e qualidade (ex: ISO14000/ISO9000) e novas legislações/regulamentações têm induzido cada vez mais

considerações ambientais e de sustentabilidade na estratégia empresarial no que tange ao desenvolvimento de produtos. Além disso, a Política Nacional de Resíduos, por meio da Lei Nº 203/91, estabelece uma série de diretrizes e normatizações que deverão alterar as práticas relativas ao destino dos resíduos urbanos, industriais, de mineração, construção civil, serviços de saúde e atividades rurais. Destaca-se neste novo panorama o setor de embalagens, para o qual é estipulado metas mínimas de reciclagem nos prazos de um, três, cinco e dez anos para os segmentos de bebidas, alimentos, demais descartáveis plásticos, papéis, metálicos e vidros.

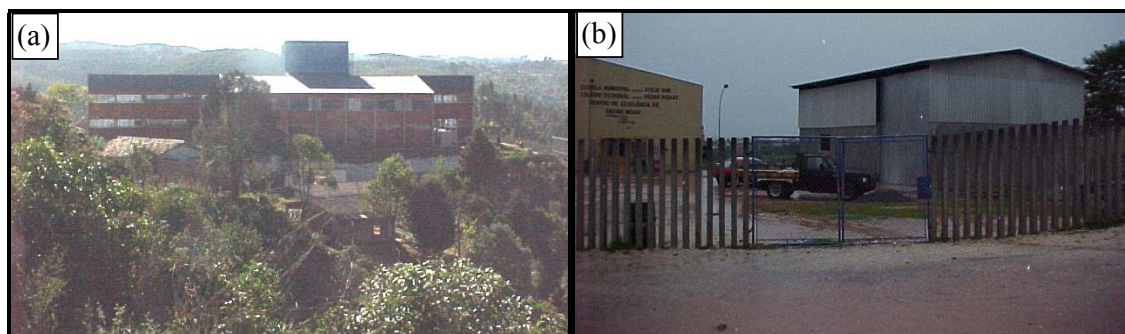


Figura 1.1 – (a) Colégio Estadual Vereador Pedro Piekas e (b) galpão anexo da Usina de Reciclagem de Plásticos

No caso do Estado do Paraná, o interesse da indústria pela adoção da tecnologia da reciclagem é denotado pelo crescente volume de negócios e anúncios na Bolsa de Reciclagem (www.bolsafiep.com.br) da FIEP - Federação das Indústrias do Paraná. Nesta nova realidade, a presente linha de pesquisa pretende contribuir para o desenvolvimento da cultura empresarial da reciclagem através da geração de soluções técnicas e de design inovadoras utilizando o plástico reciclado como matéria prima.

As vantagens da reciclagem mecânica de plásticos são bem conhecidas, dentre as quais destacam-se:

- a) Redução do consumo de matéria-prima não renovável (petróleo), utilizada na produção de monômeros, solventes e produtos da química fina necessários à síntese de polímeros virgens;
- b) Menor consumo de energia elétrica na produção do reciclado quando comparado à energia utilizada na síntese do plástico virgem;

- c) Conservação do meio ambiente através da redução do volume de resíduo plástico em lixões e aterros sanitários com aumento da sua vida útil, e
- d) Geração de renda e empregos.

Em relação à reciclagem mecânica do PP, é necessário avaliar suas propriedades após os vários ciclos de extrusão para identificar o número máximo de ciclos que o polímero pode ser processado sem perdas significativas de propriedades. Com um estudo estatístico da comparação de médias de propriedades mecânicas, pode-se dar uma maior confiabilidade aos resultados para mostrar o comportamento do polímero durante o seu reprocessamento.

Ao lado do apelo ambiental e social, o recente aumento da alíquota do IPI de polímeros virgens de 5% para 15% reforçam a necessidade do reaproveitamento dos plásticos pós-consumidos (Crespo, 1998). Todavia, os benefícios ambientais e sociais gerados pela reciclagem de plásticos estão diretamente ligados à qualidade do produto reciclado. Somente o plástico reciclado de boa qualidade poderá competir com produtos mais valorizados e consolidados no mercado. Assim, é essencial que o plástico ao ser reciclado esteja limpo e separado de outros plásticos e que as condições de processamento otimizem as suas propriedades. O desenvolvimento de novas tecnologias para o processamento de plásticos reciclados é fundamental para tornar a reciclagem mecânica um negócio economicamente atrativo.

A valorização de polímeros reciclados através da preparação de materiais com boas propriedades mecânicas e aparência atrativa para utilização na construção civil, mobiliário e artefatos domésticos contribui para tornar a reciclagem mecânica uma atividade lucrativa. Além disso, o reaproveitamento do lixo plástico contribui para reduzir o impacto ambiental causado pela industrialização e pela vida moderna. Tendo em vista o inconveniente ambiental gerado pela disposição de plásticos em aterros sanitários, é importante também considerar a utilização de plásticos reciclados em aplicações que possam absorver esses materiais de forma não marginal. A utilização de plásticos submetidos à reciclagem mecânica fornece uma ótima alternativa de valorização de materiais poliméricos desde que sejam conhecidas e respeitadas as limitações e potenciais desses materiais.

O crescente número de novas indústrias do setor automobilístico e de polímeros instaladas no Paraná gera uma grande necessidade de profissionais que possam contribuir para o seu desenvolvimento com absorção de mão de obra local. As empresas desses setores são

grandes fornecedores de peças para as várias montadoras de automóveis localizadas no estado, o que ressalta a necessidade do desenvolvimento tecnológico no ramo de novos materiais.

A ponderação sobre os custos e benefícios sociais e ambientais proporcionados pelo uso de diferentes materiais aponta para os polímeros sintéticos, materiais potencialmente escolhidos para o século XXI. Os avanços da indústria eletrônica aliados ao desenvolvimento de novos polímeros ou de novos processos de produção têm permitido que uma maior parcela da população tenha acesso a inúmeros bens de consumo. Os preços de brinquedos, computadores, eletrodomésticos, tecidos sintéticos, utilidades do lar e um universo de produtos que utilizam plásticos têm sido cada vez mais reduzidos em função das novas tecnologias e da acirrada disputa entre materiais. Características como fatores estéticos, leveza, grande flexibilidade para diferentes aplicações e *designs* mais complexos, baixo custo, possibilidade de ser reciclado e/ou misturado a outros materiais tornaram os plásticos grandes aliados da sociedade.

Hoje, com a disseminação de novas tecnologias que aproveitam melhor os recursos materiais e humanos, os produtos gerados em superabundância buscam ser competitivos através da maior qualidade e da inovação.

A coleta de lixo nas grandes cidades é feita pelas prefeituras em parceria com os carrinheiros. No Município de Curitiba, o material é enviado para a UVR – Unidade de Valorização de Rejeitos de Campo Magro. O total de lixo recolhido é de 40 toneladas ao dia, onde é novamente separado e sai prensado, sendo 20 toneladas enviadas às indústrias de reciclagem. As outras 20 toneladas são enviadas para um aterro sanitário. Cabe ao poder público esclarecer à população da importância de separar o lixo, pois só assim teremos material para reciclagem, além de contribuir para o sustento de famílias e limpeza do meio ambiente.

O organograma da Figura 1.2 resume a metodologia a ser adotada para o aproveitamento do lixo plástico da UFPR/Centro Politécnico. Em um esforço conjunto com o grupo de polímeros, o grupo de pesquisa da área de Ciências Térmicas do DEMEC é responsável pelo aproveitamento de rejeitos plásticos para a produção de energia elétrica e térmica.

Materiais plásticos têm substituído cada vez mais outros materiais em função da sua leveza, facilidade de processamento, menor custo, propriedades mecânicas e químicas satisfatórias, resistência à corrosão, reciclabilidade etc. A indústria automobilística é um dos

setores que busca de forma crescente substituir peças metálicas por plásticos em função do menor custo e consumo de combustível que essa troca acarreta (Franco, 1998). Embalagens plásticas consomem em torno de 35% dos polímeros produzidos, a indústria de bens de consumo e brinquedos facilita cada vez mais o acesso de produtos plásticos de qualidade à população (Crespo, 1998). Por outro lado, se considerarmos que em 1999 os EUA produziram 41,6 milhões de toneladas de plásticos e o Brasil produziu 3,4 milhões de toneladas (Forlin e Faria, 2002), é evidente o potencial de crescimento da utilização de plásticos no Brasil e a importância de reciclar esses polímeros, materiais de fonte não renovável e na sua maioria, não biodegradáveis. Assim, é fundamental a seleção adequada de materiais plásticos para as várias aplicações, sem desperdícios ou falta de propriedades, sob pena de ser mal utilizada uma matéria-prima finita que aumenta o problema de descarte de produtos plásticos e/ou os custos da produção.

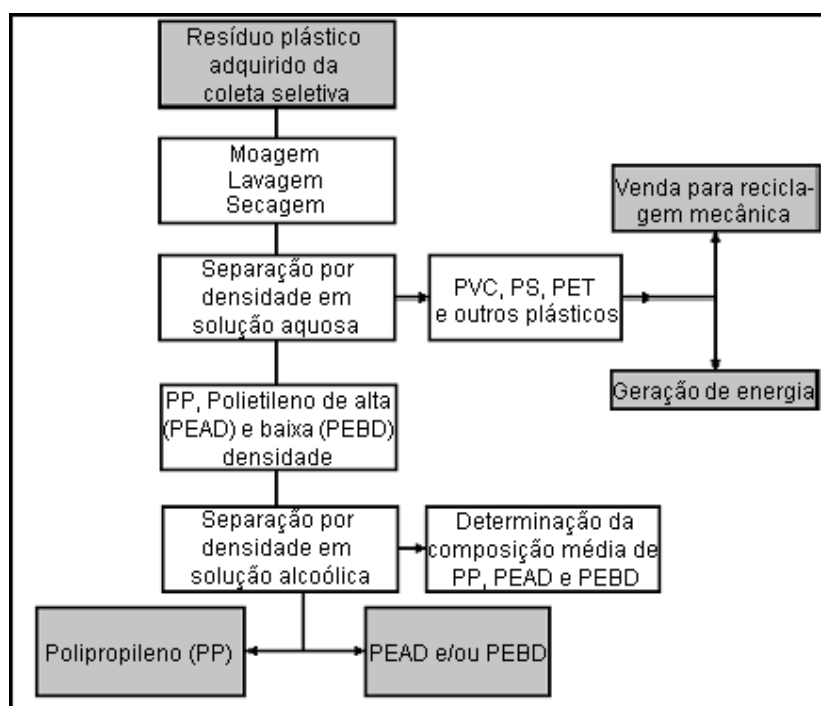


Figura 1.2 - Organograma para utilização do lixo plástico do Centro Politécnico da UFPR

O polipropileno (PP) é um dos termoplásticos mais utilizados na indústria de polímeros em função do seu baixo custo, inércia química, facilidade de processamento e versatilidade em relação à incorporação de cargas e reforços diversos.

O polietileno (PE) por sua vez tem sua larga faixa de aplicação na confecção de peças e equipamentos, tais como embalagens, tubos e outros, devido às suas características químicas, físicas e elétricas e ao seu baixo custo. Os custos de material e processamento colocam este polímero como uma alternativa economicamente competitiva, quando comparado a outros materiais poliméricos considerando sua resistência a processos de degradação.

A ampla utilização comercial de (PP) e (PE), faz com que estejam presente em número relativamente expressivo no lixo urbano, tornando necessária a reciclagem desses polímeros.

No Brasil, o maior mercado é o da reciclagem primária, que consiste na regeneração de um único tipo de resina separadamente. Este tipo de reciclagem absorve 5% do plástico consumido no País e é geralmente associada à produção industrial (pré-consumo). Um mercado crescente é o da chamada reciclagem secundária: o processamento de polímeros, misturados ou não, entre os mais de 3000 existentes no mercado (Burillo *et al.*, 2002). Novas tecnologias já estão disponíveis para possibilitar o uso simultâneo de diferentes resíduos plásticos, sem que haja incompatibilidade entre elas e a conseqüente perda de resistência e qualidade. A chamada "madeira plástica", feita com a blenda de vários plásticos reciclados, é um exemplo. Já a reciclagem terciária, não muito difundida no Brasil, é a aplicação de processos químicos para recuperar as resinas que compõem o lixo plástico, fazendo-as voltar ao estágio químico inicial.

O Brasil possui em torno de 5200 empresas transformadoras de plástico sendo os processos de injeção e extrusão os mais utilizados (Padilha e Bomtempo, 1999). O desenvolvimento de tecnologias para o projeto e processamento de produtos plásticos representa ganhos em termos de economia de matéria-prima, energia elétrica e qualidade do produto, que poderia beneficiar vários setores industriais. As perdas associadas à não solução dos problemas apresentados estão ligadas em última instância ao desperdício de petróleo, aumento do consumo de energia elétrica, aumento da produção de refugos plásticos e perda de qualidade de produtos que poderiam ganhar um maior mercado ou substituir produtos mais caros.

A produção de reciclados granulados de qualidade é uma etapa essencial de um programa de reciclagem. Entretanto, a transformação desse granulado em peças plásticas que possam competir com produtos existentes no mercado ou que possam atender a um nicho de mercado, representa um ganho bem maior. A aplicação de um diagrama de decisão para a escolha sistemática de soluções envolvendo a aplicação de um produto polimérico injetado ou extrusado, materiais utilizados e parâmetros de processo, contribui para que um projeto atenda

da forma mais adequada aos vários requisitos técnicos e econômicos ligados à produção da peça plástica (Zienkiewicz e Taylor, 1989).

A formação de recursos humanos capazes de desenvolver produtos injetados ou extrusados de forma otimizada, agregando valor aos plásticos virgens ou reciclados e a oportunidade de se estabelecer uma parceria da Universidade com o setor produtivo, ou seja, a Usina de Reciclagem, certamente irá contribuir para o avanço das pesquisas nessa área, especialmente para os estudos recém-implantados no DEMEC/UFPR.

O desenvolvimento experimental deste trabalho explora especificamente a valorização do polipropileno. Duas rotas distintas de utilização do PP foram estudadas, a saber:

- a) Reciclagem do PP em múltiplas extrusões para se avaliar a reprocessabilidade deste material. Esta rota buscou simular o comportamento do PP quando submetido a até sete ciclos de extrusão. Não foram realizados mais ciclos, pois a disposição final de uma determinada amostra de PP muito dificilmente chegaria às recicladoras mais do que algumas poucas vezes, e
- b) Blendas de polipropileno e polietileno de baixa densidade: Estas blendas são de muito interesse comercial, pois em lixos municipais coletados os tipos de plásticos presentes em maior quantidade são os vários tipos de PE e PP, principalmente utilizados em embalagens. Por motivos econômicos ou técnicos a separação do PP do PEBD se torna inviável, o que acarreta na utilização combinada deste material de forma indiscriminada e em proporções bastante variáveis. A possibilidade de se preparar blendas que utilizem estes dois polímeros com propriedades mecânicas aceitáveis valoriza esses polímeros ao mesmo tempo que é muito conveniente. Assim, esta rota buscou explorar estes materiais e a influência do processamento nas características mecânicas de suas blendas.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo específico estudar duas formas de reaproveitamento do polipropileno para possibilitar a avaliação da influência das mesmas no material produzido final.

- Reprocessar o polipropileno através de múltiplas extrusões, até o sétimo ciclo, para verificação da variação das suas propriedades de interesse.
- Produzir blendas de polipropileno/polietileno de baixa densidade através de moldagem por injeção em diferentes condições, para avaliação do comportamento mecânico destes materiais.

CAPÍTULO III

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – ASPECTOS GERAIS

A grande família dos polímeros é normalmente classificada em elastômeros, termofixos e termoplásticos. Definições simples (Whelan e Goff, 1990) normalmente associadas a estes materiais incluem:

(a) Elastômeros: São materiais que podem ser estirados até 100% de seu comprimento inicial e, após liberação da força atuante, retornam rapidamente ao seu estado inicial. Esta elasticidade é associada a elastômeros vulcanizados (reticulados) devido à estrutura do material, com cadeias moleculares longas e uma baixa densidade de retículos (ligações cruzadas) responsáveis pela limitação no movimento relativo entre as cadeias;

(b) Termofixos: Material no qual, durante seu processo de formação, reticulações (ligações covalentes) são introduzidas entre as cadeias moleculares, curando-o e tornando-o infusível e insolúvel. Este material não é passível de nova conformação por aplicação de temperatura e pressão, o que não impede que seja atacado por agentes químicos, causando, por exemplo, inchamento. Tradicionais integrantes desta categoria incluem as resinas epóxi, poliéster insaturada e fenólica, e

(c) Termoplásticos: É um material processado por aquecimento/resfriamento, onde este ciclo pode ser repetido várias vezes sem que haja perda considerável de propriedades. Este grande grupo, que atende a 80% da utilização mundial, é geralmente dividido entre quatro sub-categorias:

- Termoplásticos de uso geral: Este grupo cobre a maioria dos plásticos utilizados atualmente, entre eles estão polietileno, polipropileno e poliestireno. São matérias de baixo custo e de fácil conversão em produtos acabados. As propriedades modestas deste grupo podem ser melhoradas (e.g. pela adição de cargas), tornando-os mais competitivos com outras classes de termoplásticos;
- Termoplásticos de engenharia: Oferecem uma combinação de propriedades de interesse, como alta resistência e módulo, tenacidade e/ou resistência ao desgaste ao ataque químico e ao calor. São bastante empregados em substituição a peças

metálicas, sendo os mais importantes desta categoria as poliamidas, acetais, policarbonatos, poliésteres termoplásticos e óxido de polifenileno modificado;

- Termoplásticos elastômeros: Grupo relativamente novo de materiais que exhibe propriedades combinadas entre as normalmente associadas com elastômeros tradicionais e a facilidade e rapidez de processamento de termoplásticos, podendo, inclusive, ser re-processado. São baseados em polímeros especificamente fabricados (e.g. estireno-butadieno-estireno – SBS – ou poliéter-éster-elastômero – PEEL) ou baseados em blendas de elastômeros e plásticos (e.g. blenda de polipropileno e etileno-propileno), e
- Blendas ou misturas: Normalmente utilizadas para gerar materiais incomuns, estendendo a performance de plásticos existentes, com mais agilidade, versatilidade e por um custo menor que o associado ao desenvolvimento de novos materiais, inclusive tornando possível a reutilização materiais. Blendas são normalmente produzidas por compostagem reativa em extrusoras de rosca dupla, normalmente fabricadas para uma determinada blenda, facilitando a produção e a consistência (homogeneidade de propriedades).

Embora a classificação acima seja utilizada, não é muito fácil distinguir os plásticos e, devido a mudanças químicas em sua estrutura ou à adição de cargas e reforços, um mesmo polímero pode ocupar mais de uma categoria ou competir com polímeros de outras categorias. O PP, por exemplo, pode ser enquadrado dentro de termoplásticos de uso geral ou de engenharia dependendo da aplicação final e utilização ou não de reforço. As especialidades são polímeros modificados quimicamente, copolímeros especiais ou poliolefinas obtidas através de catalisadores metalocênicos.

3.2 - POLÍMEROS DE USO GERAL E DE ENGENHARIA

Do ponto de vista de aplicação, os polímeros podem ser distribuídos em dois grandes grupos: polímeros de uso geral (*commodities*) e polímeros de engenharia. Os polímeros de uso geral podem ser distribuídos em termoplásticos e termorrígidos. São termoplásticos o polietileno, o polipropileno, o poliestireno, o poli(cloreto de vinila), o poli(acetato de vinila), a poli(acrilonitrila), o poli(cloreto de vinilideno), e o poli(metacrilato de metila).

Os plásticos de engenharia apresentam módulo elástico elevado a temperaturas relativamente altas, com ampla oportunidade de substituição dos materiais tradicionais, pelos seguintes motivos: apresentam densidade reduzida, comparado a cerâmicas e metais; fornecem facilidade de fabricação e processamento; permitem a eliminação de tratamento anti-corrosivo; conferem alta resistência ao impacto, bom isolamento elétrico, menor custo energético de fabricação e transformação; e tem custo de acabamento reduzido.

Os principais plásticos de engenharia de uso geral conhecidos são: poli(óxido de metileno), poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), policarbonato, poliamidas alifáticas, poli(óxido de fenileno), poli(fluoreto de vinilideno), e poli(tetraflúor-etileno).

Nesses polímeros é possível observar a relação que existe entre a sua estrutura química e as propriedades apresentadas. Assim, todos os plásticos de engenharia são termoplásticos, isto é, são polímeros não-reticulados cuja fusibilidade permite um fácil processamento. Todos apresentam uma boa resistência mecânica, com módulo alto – quer dizer, são rígidos à temperatura ambiente e sua estrutura permite ordenação interna, que se reflete na cristalinidade e consequentemente, no reforço das propriedades mecânicas e resistência a reagentes químicos e solventes. Também a ausência de insaturação olefínica nesses polímeros traz características de resistência à oxidação e a intempéries, que são importantes em aplicações de engenharia.

3.3 - POLIETILENO

O polietileno (PE) é fabricado a partir de etileno ou eteno (C_2H_4), gás que é obtido de forma abundante como produto residual do cracking (decomposição térmica) do petróleo, em pequena escala da hidrogenação catalítica do carvão, ou pela desidratação do etanol. Sua produção industrial é relativamente recente, datando de 1939, na Inglaterra (Imperial Chemical Industries).

Os polietilenos são os mais simples produtos plásticos existentes, que pertencem à classe dos plásticos vinílicos. A massa molar (peso molecular) do plástico obtido pode variar consideravelmente, entre 4.000 e 20.000 em média, existindo polietilenos com massa molar superior a 100.000. A reação básica da polimerização do etileno para polietileno, está representada na figura 3.1.

- PEBD – Recipientes para embalagens de produtos alimentícios, farmacêuticos e químicos; filmes para embalagem em geral; utensílios domésticos, brinquedos, lençóis para usos agrícolas.
- UHMWPE – Placas de revestimento de máquinas para a indústria de alimentos e de mineração; componentes de bombas para líquidos corrosivos; engrenagens; revestimento de pistas e pisos para esporte e linhas de montagem de automóveis; em medicina, como implantes, ossos artificiais; cepos para cortes de carne.

3.4 – POLIPROPILENO

O polipropileno (PP) é um polímero termoplástico de estrutura semicristalina do grupo das poliolefinas, de massa molar entre 80.000 e 500.000, com densidade em torno de 0,90 g/cm³, índice de refração= 1,49, T_g (temperatura de transição vítrea) = 4-12°C e T_m (temperatura de fusão) = 165-175°C. A alta cristalinidade do PP, entre 60 e 70%, lhe confere elevada resistência mecânica, rigidez e dureza (Blass, 1988), que se mantém à temperaturas relativamente elevadas.

O PP é branco e opaco, sendo de baixo custo e densidade, de elevada resistência química a solventes e grande versatilidade (Bonelli *et al.*, 2001), normalmente utilizado em aplicações como recipientes para embalagem, sacaria, pisos tipo carpete, seringas de injeção descartáveis, peças automotivas (Guerrica-Echevarria *et al.*, 1998), carcaças de eletrodomésticos; brinquedos; tubos para cargas de caneta esferográficas; bocal de pistolas para aplicação de aerossóis; material hospitalar (Mano, 1985; Mano, 1996).

Poliolefinas monosubstituídas como o PP contêm uma série de carbonos assimétricos ao longo da cadeia. Quando os radicais (CH₃) da cadeia principal estão posicionados em apenas um dos lados da cadeia principal, o PP é denominado isotático, quando estes radicais estão dispostos de forma alternada, o PP é denominado sindiotático, e quando não há nenhuma configuração periódica, tem-se o PP atático.

A versatilidade do PP é originada em grande parte à disponibilidade de sistemas catalíticos que permitem a produção do polímero sob medida. Com o advento dos catalisadores metalocênicos de sítio único foi possível a síntese em grande escala de PP sindiotático, elastômero, com estreita distribuição de massa molar, maior cristalinidade, entre outras características. No Brasil, o PP normalmente comercializado é o isotático, sintetizado

na Bahia, São Paulo, Rio Grande do Sul e Rio de Janeiro através dos sistemas catalíticos Ziegler-Natta de segunda, terceira ou quarta geração.

O PP isotático é preparado a partir do monômero propileno em reação de poliadição (Figura 3.2) com catalisador de Ziegler-Natta (e.g. $\text{Et}_3\text{Al} + \text{TiCl}_4$).

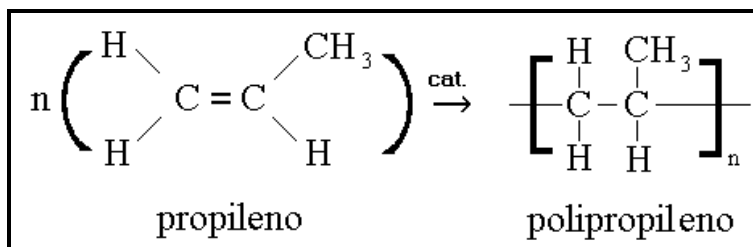


Figura 3.2 - Esquema da reação de polimerização para formação do polipropileno

3.4.1 – COMPORTAMENTO TERMO-MECÂNICO DO POLIPROPILENO

O comportamento mecânico dos polímeros depende da sua mobilidade molecular, ou seja, da sua estrutura, e das condições de ensaio. As propriedades de polímeros amorfos, por exemplo, são altamente dependentes do grau de restrição de mobilidade das macromoléculas.

A temperatura de transição vítrea, T_g , é uma transição de segunda ordem e representa a temperatura em que a mobilidade das cadeias moleculares, devido à rotação de grupos laterais em torno de ligações primárias, se torna restrita devido à coesão molecular. Se à temperatura ambiente o polímero está acima da sua T_g , o material é flexível; se estiver abaixo da sua T_g e não apresentar outras transições secundárias, o material é rígido e frágil.

Dependendo da sua estrutura molecular, mais ou menos rígida, um polímero exibe sua T_g em maior ou menor temperatura. A presença de cadeias principais ou grupos laterais flexíveis, substituições assimétricas ou plastificantes abaixam a T_g , enquanto fortes interações intra ou intermoleculares, a presença de grupos laterais volumosos e rígidos (estereoimpedimento) são fatores que aumentam a T_g . Em temperaturas acima da T_g , o efeito do tempo se torna mais significativo nas propriedades de termoplásticos, pois as macromoléculas sob tensão possuem energia térmica suficiente para orientação e movimentação das cadeias até o alcance de um novo estado de equilíbrio. Assim, pela avaliação da estrutura, do tempo de solicitação do esforço e/ou da temperatura de utilização é possível prever o comportamento mecânico de polímeros (Van Krevelen, 1990).

As propriedades de polímeros semi-cristalinos como o PP são basicamente determinadas pela morfologia cristalina desenvolvida durante a moldagem. Os fatores que mais influenciam na cristalinidade do polímero são fixadas durante a síntese. Assim, a massa molar e sua distribuição, a regularidade da cadeia (estereorregularidade) e a morfologia do PP são ditados durante a síntese, embora mudanças de propriedades relativas às mudanças na cristalização do material podem ser atribuídas ao fenômeno da pós-cristalização. As regiões semi-cristalinas do PP são ligadas pelas regiões amorfas e influenciam fortemente as propriedades mecânicas. Processos de recristalização à temperaturas acima de 80°C influenciam a temperatura de deflexão térmica (HDT), a resistência ao impacto, densidade e módulo (Fiebig *et al.*, 1999).

A classificação de polímeros apenas pelo perfil das curvas tensão *versus* deformação se torna ambígua ao considerarmos o caráter viscoelástico dos polímeros. Na avaliação das propriedades mecânicas de polímeros é importante conhecer os efeitos da variação da temperatura ou do tempo de ensaio para um determinado material. Outros fatores, como tipo de esforço, geometria do corpo de prova e fatores ambientais, podem também favorecer o comportamento frágil ou dúctil de polímeros (Gahleitner, 2001; Goddard *et al.*, 2001). Por estes motivos, ligados à maior complexidade inerente aos materiais poliméricos, os mecanismos de fratura normalmente descritos para os metais não podem ser diretamente aplicados aos polímeros (Tobolsky e Mark, 1980).

A classificação das fraturas de polímeros pode ser feita por meio de curvas de tensão *versus* deformação em ensaios de tração. Devido às características viscoelásticas dos polímeros, onde os processos de relaxação são importantes, um mesmo polímero pode apresentar vários tipos de curvas de tensão *versus* deformação em função das condições experimentais. Além da fratura frágil caracterizada por alto módulo e pequena deformação (menor que 20%), as curvas típicas de fraturas dúcteis podem ser do tipo extensão uniforme (típica de elastômeros), estiramento a frio e as com formação de pescoço que podem ser divididas em primeiro e segundo tipo. Na curva do tipo estiramento a frio, por exemplo, a tensão aumenta até atingir o ponto de escoamento, cai e a partir daí, a deformação fica localizada na seção mais estreita do corpo de prova.

Ensaio de tração de termoplásticos são normalmente conduzidos em velocidades determinadas pelas normas padronizadas em função das características do corpo de prova e do polímero. No entanto, devido ao caráter viscoelástico desses materiais, ensaios de tração conduzidos em diferentes velocidades fornecem informações interessantes sobre o

comportamento mecânico dos termoplásticos. Para corpos de prova de dimensões iguais às descritas na ASTM638 corpo V, amostras de PP tracionadas a 5 mm/min não rompem nas condições do ensaio. A figura 3.3 mostra um perfil típico da curva tensão *versus* deformação para o PP, onde se observa estiramento a frio (escoamento localizado) nas amostras tracionadas a 5, 25 e 50 mm/min (Costa *et al.*, 2000). O corpo de prova nesses ensaios torna-se não uniforme a partir da formação do pescoço com a seção transversal exibindo duas diferentes áreas, a inicial e a correspondente ao pescoço. Após a conversão completa do corpo de prova nessa seção menor do pescoço, ocorre um aumento significativo de tensão antes da ruptura do polímero tracionado a 25 mm/min, reforçado pela orientação.

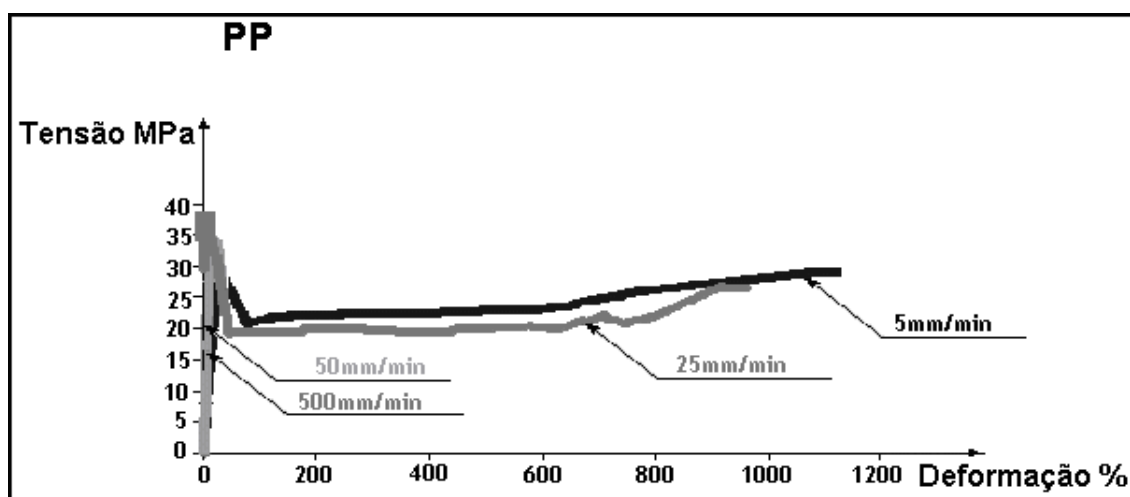


Figura 3.3 - Efeito da velocidade de ensaio na resposta do PP em ensaio de tração uniaxial (Extraído de Costa *et al.*, 2000)

Mesmo quando tracionado a 500 mm/min, o PP mostra-se bastante dúctil como pode ser observado na micrografia de MEV (microscopia eletrônica de varredura) da superfície de fratura (Figura 3.4). Devido à geometria do corpo de prova, mesmo a maior velocidade de ensaio não é suficiente para forçar uma fratura frágil à temperatura ambiente já que a T_g do PP fica em torno de 0°C, ou seja, o material é bastante flexível à temperatura ambiente. Assim, em razão de sua estrutura muito flexível, o PP apresenta-se como um material dúctil mesmo em solicitações mecânicas rápidas.

As propriedades mecânicas típicas do polipropileno, conforme citadas por Kausch (1987), incluem um módulo de Young entre 1,25 e 2,40 GPa e resistência de 33 MPa. No

entanto, estes valores podem ser alterados devido às características do polipropileno específico e suas condições de processamento. Kalay e Bevis (1997), variando os parâmetros tempo (0,4 a 1 s), temperatura do fundido (205 a 240°C) e pressão de injeção (100 a 160 bar) em moldagens com o PP, alcançaram variações de módulo (2100 a 2600 MPa) e resistência à tração (38 a 55 MPa) significativas.

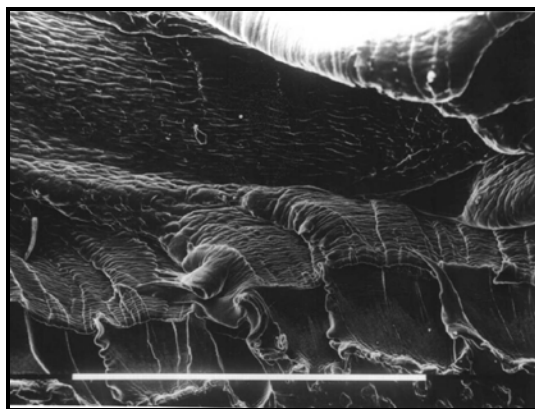


Figura 3.4 - Micrografia de MEV da superfície de fratura de PP tracionado a 500 mm/min (Aumento = 78X) (Extraído de Costa *et al.*, 2000)

3.4.2 – DEGRADAÇÃO DO POLIPROPILENO

O PP é um polímero altamente susceptível à fotodegradação quando exposto ao tempo (Bonelli *et al.*, 2001). A energia absorvida por influência de calor, luz, tensões mecânicas etc, causa ruptura das ligações C-H do carbono terciário, que possui ligações mais fracas que os demais carbonos, gerando assim radicais livres que são capazes de reagir com o oxigênio e formar peróxidos e hidroperóxidos, que por sua vez produzem mais radicais livres ocasionando a cisão das cadeias (Hinsken *et al.*, 1991; Kelen, 1983; Billingham e Calved, 1983; Whiteley *et al.*, 1982). As alterações nas propriedades do polímero em decorrência da fotodegradação resultam em um material com baixas propriedades mecânicas, além de alterações nas propriedades físicas, como o amarelamento e perda de transparência (Kelen, 1983; Billingham e Calved, 1983).

Mudanças nas propriedades do PP, um polímero semi-cristalino, podem ser originadas através de mudanças químicas no material por pós-cristalização, degradação térmica durante processamento (Billiani e Fleischmann, 1990) ou por envelhecimento físico (Fiebig *et al.*, 1999), até mesmo as características geométricas da rosca da extrusora pode acelerar o

processo de degradação do polímero (Canevarolo e Babetto, 2002). Em contraste com outras poliolefinas (e.g. polietilenos), a cisão de cadeias afeta preferencialmente as maiores macromoléculas do PP (Canevarolo, 2000), reduzindo o tamanho médio de cadeias. Esse fenômeno conduz à redução da distribuição de massa molar e pode ser usado na degradação controlada do polímero em processo de extrusão reativa na presença de peróxidos orgânicos para a geração de radicais livres. A consequência usual do envelhecimento do PP é a sua fragilização e perda significativa de tenacidade. A influência de mudanças químicas nas propriedades do polímero pode ser minimizada pela adição de sistemas estabilizadores, como o CaCO_3 e compostos fenólicos em diferentes concentrações, que protegem do calor, ultravioleta, irradiação γ e da exposição a diversos meios (Tsenoglou *et al.*, 2002; Raja *et al.*, 1994).

O processo de moldagem por injeção pode levar à degradação do polímero (Billiani e Fleischmann, 1990; Kalay e Bevis, 1997) e, portanto, os parâmetros de processamento devem ser bem ajustados para se ter um produto com boas propriedades mecânicas (Phillips *et al.*, 1994). De fato, a velocidade e a pressão de injeção, o perfil de temperatura utilizado, a orientação molecular induzida, a temperatura de resfriamento do molde, entre outros, são parâmetros importantes no processo de injeção. O PP é um polímero muito sensível a condições de resfriamento já que é um material muito cristalino. Amostras de PP resfriadas lentamente dão origem a materiais frágeis devido ao favorecimento do crescimento de esferulitos. A utilização de um resfriamento rápido e/ou do uso de agente antinucleantes força o material a se tornar mais homogêneo e dúctil já que os esferulitos não têm tempo para crescer e fragilizar o material.

A temperatura é importante em todas as fases do ciclo de injeção, por influenciar o aquecimento e resfriamento do material. Se a temperatura de processamento for muito baixa, o material apresenta alta viscosidade com consequente maior tensão de cisalhamento, o que leva a fratura na massa fundida e má aparência do produto final. Por outro lado, quando altas temperaturas de processamento são usadas, ocorre oxidação e cisão das cadeias na presença de O_2 , causando a degradação do material (Billiani e Fleischmann, 1990), normalmente monitorada por medidas de viscosidade ou mesmo por cromatografia (Canevarolo, 2000).

A literatura dispõe de poucas informações sobre a degradação termomecânica do PP, sendo que a maioria dos estudos foca a degradação decorrente de repetidas injeções. São reportadas normalmente as correlações entre degradação e propriedades mecânicas (Billiani e

Fleischmann, 1990), mas raramente análises estatísticas mais rigorosas são realizadas quando são relatados os resultados alcançados.

3.5 – BLENDA DE POLIPROPILENO E OUTROS POLÍMEROS

Durante as duas últimas décadas, o estudo de propriedades mecânicas de blendas de plásticos tem recebido atenção especial em razão de dois aspectos principais: a combinação das diferentes propriedades de polímeros distintos cria novos produtos com propriedades melhoradas e, no caso da reciclagem de plásticos, a utilização de blendas físicas de polímeros reduz o custo do processo ao eliminar a etapa de separação. O PP já foi misturado a vários outros polímeros (Ojeda *et al.*, 1995), conforme relatado por vários autores:

(a) Camacho e Karlsson (2002) analisou a estabilidade térmica e termo-oxidativa de blendas PP/PEAD (Polietileno de alta densidade) - 20/80 w/w - após seis ciclos de extrusão. Pimbert (2003), por outro lado, estudou a cristalização de blendas PP/PEAD.

Blom *et al.* (1998) estudaram o efeito da adição de compatibilizantes em blendas físicas PP/PEAD e PP/PEAD/polietileno linear de baixa densidade (PELBD) pós consumidos.

Miller *et al.* (2001) investigaram a possibilidade de correlacionar propriedades reológicas e mecânicas de blendas físicas PEAD/PP;

(b) Gupta *et al.* (2003) estudaram as propriedades reológicas de blendas PP/PELBD (Polietileno linear de baixa densidade);

(c) Wen *et al.* (2004) extrudaram blendas PP/Poliâmida 6 com composição variável dos constituintes;

(d) Neogi *et al.* (2003) estudaram as características de desgaste por fricção de blendas PP/PET;

(e) Albano *et al.* (2003) examinaram o comportamento mecânico, térmico e morfológico de blendas PP/PS (20/80 w/w);

(f) Santana e Manrich (2003) pesquisaram a morfologia e as propriedades mecânicas de blendas de PP/HIPS obtidas a partir de plásticos pós-consumidos;

(g) Ajili *et al.* (2003) compararam a performance de blendas PP/Poliuretano termoplástico em contraste ao tradicional PVC em utilização como bolsas para sangue;

(h) Kim e White (2004) estudaram o uso de agentes de compatibilização em blendas PP/PVC, e

(i) Huang *et al.* (2003) investigaram agentes de compatibilização em blendas PP/POM (polióxido de metileno).

3.5.1 – BLENDA DE POLIPROPILENO E POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE

O polietileno de baixa densidade (PEBD) é um polímero parcialmente cristalino (50 – 60%) com T_m na região de 110 a 115°C e suas propriedades (Coutinho *et al.*, 2003) compreendem uma combinação de tenacidade, alta resistência ao impacto e flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis. Outras propriedades incluem: densidade (0,912-0,925 g/cm³), índice de refração (1,51-1,52), dureza (40-50 Shore D), tração no escoamento (6,2-11,5 MPa), alongamento no escoamento (100-800%), resistência à tração (6,9-16 MPa), módulo elástico (102-240 MPa) e alongamento máximo (100-800%).

Bertin e Robin (2002) cita ser comum a utilização de blendas compostas de 90% PEBD (de filmes de PEBD de cobertura de pallets) e de 10% PP (de containers de PP usados na horticultura) coletados do lixo. De fato, vários aspectos de blendas PP/PEBD já foram estudados e publicados em periódicos, tais como:

(a) Yang *et al.* (2003a) investigaram a ductilidade e as propriedades em tração de blendas PP/PEBD, encontrando uma variação monotônica do módulo de Young, resistência no escoamento e resistência à flexão com a composição da blenda. No entanto, as blendas com 30 a 50% de PP exibiram efeitos sinérgicos, com estiramento a frio pronunciado e alongamento na fratura e a resistência à tração bem maiores que os dos componentes puros. Além disso, a resistência ao impacto diminuiu severamente com o aumento do teor de PP;

(b) Bertin e Robin (2002) estudaram as propriedades mecânicas de blendas de PP/PEBD (10/90 w/w) virgem e reciclado, preparadas em extrusoras de rosca única e dupla. Foi verificado que a adição de compatibilizantes tais como o copolímero de etileno-propileno-dieno – EPDM, o copolímero de etileno-propileno – EPM ou o polietileno graftizado com 2-metil 1,3butadieno resulta em aumento do alongamento na ruptura e da resistência ao impacto. A utilização de extrusora de dupla rosca tornou as blendas mais homogêneas e, portanto, com melhores propriedades mecânicas;

- (c) Tai *et al.* (2000) estudaram o comportamento em tração e impacto de blendas PP/PEBD (80/20 w/w) a diferentes temperaturas. O módulo elástico obtido para o PP, PP/PEBD e PEBD foram, respectivamente, 1,78, 1,35 e 0,14 GPa, em curvas tensão-deformação características de polímeros dúcteis com formação de pescoço/escoamento (para o PP e PP/PEBD) ou sem pescoço (PEBD). A resistência ao impacto Charpy do PP encontrado foi maior do que das blendas PP/PEBD tanto a 20°C como a 0°C;
- (d) Shanks *et al.* (2000), através de estudos da cinética de cristalização e de microscopia ótica de luz polarizada, concluíram que PP (20% w/w) é insolúvel em PEBD;
- (e) Tselios *et al.* (1998) estudaram blendas PP/PEBD nas proporções (75/25, 50/50 e 25/75 w/w) e encontrou uma diminuição da resistência à tração (15, 12,5 e 8,5 MPa, respectivamente) e aumento do alongamento na ruptura (13, 15 e 37%, respectivamente) e na resistência ao impacto (8, 9 e 10 J/m, respectivamente) com o aumento do teor de PEBD na blenda. Melhores resultados foram encontrados com a utilização de compatibilizantes;
- (f) Andreopoulos *et al.* (1998) exploraram a utilização de peróxido de dicumila (DCP) como compatibilizante de blendas PP/PEBD, o qual causa ramificações no PEBD e aumenta a adesão entre os polímeros e como consequência aumenta suas propriedades mecânicas. Por outro lado, Vaccaro *et al.* (1997) utilizaram o polipropileno maleatado como compatibilizante, o que resulta também em reforço do material. O artigo de Teh *et al.* (1994) revisa o uso de compatibilizantes em blendas PP/PEBD, e
- (g) Liang *et al.* (1997) também estudaram as propriedades mecânicas de blendas PP/PEBD (20, 40, 50, 60 e 80 w/w de PEBD), concluindo que a resistência à tração e o módulo de Young estavam relacionados com a composição mássica da blenda.

A complexidade das blendas poliméricas pode ser evidenciada até mesmo em blendas com um único tipo de polímero. O PP virgem, por exemplo, quando misturado (compostagem) ao PP reciclado apresenta dificuldades associadas à contaminação, degradação parcial, pigmentações distintas e uma vasta distribuição de massa molar (Martins e De Paoli, 2001).

3.6 – RECICLAGEM

A disposição final de resíduos sólidos é uma preocupação mundial. Os polímeros vêm tendo uma participação percentual cada vez maior nos resíduos urbanos no decorrer dos anos devido ao uso disseminado destes materiais na sociedade moderna. Enquanto a reciclagem de alumínio e aço é uma prática corriqueira e atinge cerca de 63% e 40%, respectivamente, o reuso e recuperação de polímeros sintéticos não atinge 10%. Este fato é uma consequência de problemas técnicos (Burillo *et al.*, 2002) relacionados aos plásticos, entre eles:

- a) Compatibilidade: Há muitos tipos de polímeros que normalmente são incompatíveis entre si, ou seja, não são mutuamente solúveis, e, quando moldados combinados, formam diferentes fases que deterioram as propriedades mecânicas da blenda. Considerando que mesmo baixos teores de um “segundo” polímero pode ter um efeito negativo nas propriedades, pode-se solucionar este problema com uma seleção cuidadosa ou pela compatibilização das fases;
- b) Contaminação: Polímeros podem absorver compostos de baixa massa molar que migram para dentro do material e podem causar descoloração, odor ou toxicidade. Normalmente, materiais remoldados são utilizados em aplicações menos nobres (de menor valor agregado);

Os principais contaminantes, de um modo geral, do plástico rígido são gordura, restos orgânicos, alças metálicas, grampos e etiquetas. Impurezas deste tipo reduzem o preço de venda e exigem maior cuidado na lavagem antes do processamento. A qualidade do material depende da fonte de separação: o plástico que provém da coleta seletiva é mais limpo do que o separado nas usinas ou em lixões. Devido a essas barreiras, o plástico reciclado normalmente não compõe embalagens que ficam em contato direto com alimentos ou remédios, nem brinquedos e peças de segurança que exigem determinadas especificações técnicas (Cempre, 2004);

- c) Degradação: Mudanças nas propriedades macroscópicas de polímeros podem ocorrer devido a mudanças na sua estrutura molecular ocasionadas por fatores ambientais, como luz UV, processos termo-oxidativos (na moldagem ou na utilização), ataque por gases poluentes em ambientes urbanos, interações químicas com líquidos, e outros;

- d) Reticulação: Polímeros termofixos, aproximadamente 15% da produção de polímeros, não são passíveis de refusão e remoldagem e portanto constituem um problema adicional;
- e) Valor relativamente baixo: Produção de matérias primas para a indústria polimérica a partir do óleo cru é um processo relativamente barato. O custo da coleta, transporte, separação, e limpeza de polímeros reciclados, por outro lado, torna esta opção normalmente menos favorecida. De fato, a combinação de matérias-primas de baixo custo, do alto custo da reciclagem, do baixo custo atual de dispor de resíduos em aterros e do baixo valor de energia a ser obtido na queima tornam a reutilização de polímeros uma atividade de baixo valor econômico, e
- f) Outros fatores: Regulamentação governamental é o fator isolado que mais pode ter um impacto positivo na indústria da reciclagem. As leis variam de acordo com o país e a pressão de grupos locais ligados a órgãos ambientais, consumidores e corporações.

O conceito de reciclagem mecânica é baseado na conversão dos resíduos plásticos em grânulos que podem ser reutilizados na produção de outros produtos, como sacos de lixo, solados, pisos, mangueiras, componentes de automóveis etc (Plastivida, 2004).

Normalmente se classifica a reciclagem dos resíduos plásticos em quatro tipos: primária, secundária, terciária e quaternária (Ehrig e Curry, 1989). A reciclagem primária e a secundária são tipos de reciclagem mecânica que apresentam diferenças quanto à origem do resíduo plástico a ser reciclado. (Rolim, 2000). Na reciclagem mecânica, os resíduos são moídos e fragmentados em pequenas partes e passam por uma etapa de lavagem com água.

Uma recicladora pode produzir *flakes* para utilização como matéria-prima em uma transformadora. Os *flakes* são produzidos somente através da alimentação de artigos de plástico em um moinho onde são picados em pequenos pedaços uniformes, caso o material não esteja contaminado. Os processos específicos desempenhados por uma recicladora dependem em grande parte da confiança na qualidade do resíduo plástico e da aplicação para a qual o plástico reciclado será vendido ou usado.

Para facilitar a identificação dos diferentes tipos de plástico, foi estabelecido no Brasil pela ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), na Norma NBR 13.230, um sistema de codificação de produtos plásticos, que consiste em um símbolo, como é mostrado na figura 3.5. Além disso, os diferentes plásticos podem ser separados através da diferença entre

propriedades físicas, como a tensão superficial, a solubilidade, características elétricas e a densidade. A diferença de densidade é o método mais comum de separação, normalmente utiliza-se a água, na qual alguns tipos de plástico flutuam, enquanto outros afundam.

Na prática, os separadores de rejeitos plásticos possuem grande experiência, e conseguem separar os diferentes tipos de plásticos apenas por análise visual. Entretanto, a simbologia da figura 3.5, sempre está fixada em algum lugar apropriado do barracão.

Existem alternativas de reciclagem de blendas de plásticos, porém elas exigem altos investimentos em equipamentos especiais, necessários para a obtenção de produtos com boa qualidade. Além disso, essas alternativas só permitem a fabricação de peças com espessuras relativamente grandes. No Brasil, já existem empresas empregando este processo para a fabricação, por exemplo, da chamada “madeira plástica”, usada na construção civil na forma de escoras, formas de concreto, tábuas e sarrafos, bancos de jardim etc.

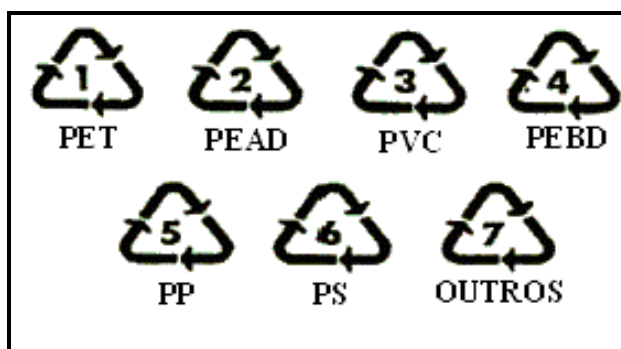


Figura 3.5 - Sistema de codificação para plásticos ABNT

3.6.1. - RECICLAGEM PRIMÁRIA

A reciclagem primária, também chamada de reciclagem pré-consumo, é efetuada na própria indústria geradora do resíduo, ou por outras empresas transformadoras, com materiais termoplásticos provenientes dos resíduos industriais, que são de fácil identificação e já estão limpos, livres de impurezas. Estes resíduos são praticamente todos reciclados e a qualidade dos artefatos produzidos com esse material é essencialmente a mesma daquela obtida com a utilização de resinas virgens.

3.6.1.1 – RECICLAGEM DO POLIPROPILENO

A natureza e a quantidade dos diferentes tipos de polímeros em uma determinada região geográfica dependem dos consumidores e do uso industrial local. Além disso, variações nestes índices de consumo podem ter um impacto econômico elevado em indústrias de reciclagem nas quais um grande investimento inicial tenha sido feito.

Normalmente, os plásticos presentes em maior quantidade incluem o PEAD, o PEBD, o PP, o PS (poliestireno) e o PET (polietileno tereftalato) e, portanto os esforços de reciclagem normalmente se concentram nestes polímeros, seja em forma isolada, aditivados, combinados em blendas ou reforçados em compósitos.

Produtos feitos de materiais reciclados são geralmente baratos e de qualidade moderada, então é necessário um conhecimento mais aprofundado dos materiais em questão para que se encontre aplicações apropriadas e úteis de modo que os reciclados possam substituir, parcialmente ou integralmente, os polímeros virgens. Estudos realizados simulam o reprocessamento repetido de reciclados (potencial de reciclagem em múltiplas extrusões) ou o reprocessamento/utilização (método da reciclagem simulada), com a utilização de uma etapa de envelhecimento termo-oxidativo acelerado.

Aurrekoetxea *et al.* (2001) utilizou o método do reprocessamento (injeção) no estudo das propriedades mecânicas do PP reciclado. A viscosidade do fundido foi reduzida e a cristalinidade foi aumentada com o reprocessamento. Além disso, o módulo elástico e a tensão de escoamento aumentaram com o reprocessamento, enquanto alongamento na ruptura e a tenacidade à fratura diminuíram.

Incarnato *et al.* (1999 e 2003) estudaram o efeito de três ciclos de processamento para avaliar a cristalinidade e a morfologia do PP por medidas de viscosidade, de cromatografia (GPC) de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Durante a reciclagem de plásticos pós-consumidos há tensões térmicas e mecânicas (especialmente por cisalhamento) agindo no fundido e com isso há quebra de macromoléculas. É interessante notar que a presença de cargas, como o CaCO_3 descrito no trabalho de La Mantia e Dintcheva (2003), aumenta a viscosidade do PP (ou de qualquer polímero) no seu estado fundido.

Jansson *et al.* (2003), utilizando o método da reciclagem simulada (ciclos de envelhecimento e extrusão intercalados) observaram um efeito “zig-zag”, com um efeito global tendendo à diminuição do alongamento na fratura (originalmente 700%) do PP

(aditivado com antioxidante-amina) com a seqüência de ciclos. Foi mostrado também que a ordem que as etapas de extrusões e envelhecimentos acontecem influenciam o material final. No caso dos autores, extrusões seguidas de envelhecimento degradaram bem mais o material do que quando a seqüência foi invertida. O grau de cristalinidade, medido por DSC, mostrou um ligeiro aumento (de 39 para 41%) após um ciclo de extrusão, mantendo-se neste patamar para os últimos ciclos. Múltiplas extrusões deste material, isoladamente, causaram uma redução de alongamento na ruptura de 700 para 550% após 7 ciclos. Um outro PP (aditivado com antioxidante-fenólico e contendo impurezas de PEAD) utilizado pelo mesmo autor, mostrou resultados diferentes, o envelhecimento não mostrou influenciar o alongamento mesmo para 20 ciclos; múltiplas extrusões deste material, isoladamente, causaram uma leve redução de alongamento na ruptura de 800 para 750% após 7 ciclos. É comentado que em todos os resultados o alongamento na ruptura mostrou uma grande variação (*scatter*) de resultados, com mais de 100% de desvio mesmo após a exclusão, nos cálculo para cada ponto, do resultado superior e inferior de um conjunto de cinco medidas.

3.6.2 - RECICLAGEM SECUNDÁRIA

A reciclagem secundária, ou reciclagem pós-consumo, é a conversão de resíduos plásticos descartados no lixo. São constituídos pelos mais diferentes tipos de materiais e resinas, com propriedades também diferentes, exigindo uma boa separação, para poderem ser reaproveitados. A separação dos materiais é bastante facilitada com um programa de coleta seletiva do lixo, evitando a contaminação (Rolim, 2000)

3.6.3 - RECICLAGEM TERCIÁRIA

A reciclagem terciária é também chamada de reciclagem química e consiste da decomposição dos resíduos plásticos, através de processos químicos ou térmicos, em petroquímicos básicos: monômero ou misturas de hidrocarbonetos que servem como matéria-prima em refinarias ou centrais petroquímicas, para a obtenção de produtos nobres de elevada qualidade (Rolim, 2000). Este processo oferece como vantagem a não necessidade de limpeza ou seleção do material e remoção das etiquetas ou tampas plásticas.

3.6.4 - RECICLAGEM QUATERNÁRIA

A reciclagem quaternária é a reciclagem energética, ou seja, a destruição do resíduo plástico por combustão, para obter energia térmica. A reciclagem quaternária difere da incineração pela primeira utilizar os resíduos plásticos como combustível na geração de energia elétrica, enquanto a segunda não reaproveita a energia dos materiais (Rolim, 2000).

3.7 - PROCESSOS TRANSFORMADORES DE PLÁSTICOS

São utilizados diversos processos para transformar os granulados de *pellets* de plástico em produtos de várias formas, tais como seções extrudadas, tubos ou peças acabadas, dependendo principalmente do tipo de plástico, se é um termoplástico ou um termofixo, e da aplicação desejada.

Os termoplásticos são normalmente aquecidos até amolecerem e em seguida moldados antes de se resfriarem. Por outro lado os termofixos utilizam um processo que permite a ocorrência de uma reação química que conduza à formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, originando um material polimérico reticulado. A polimerização final neste caso pode ocorrer por aplicação de calor e/ou pressão ou por ação de um catalisador à temperatura ambiente ou em temperaturas mais elevadas.

Dentre os vários processos de transformação de termoplásticos, os mais conhecidos são os de extrusão, moldagem por injeção, termoformação e rotomoldagem. Extrusão e moldagem por injeção serão detalhadamente descritas nas próximas seções.

Na termoformação uma lâmina de plástico aquecida é forçada contra a superfície do molde por ação de pressão. Pode-se utilizar uma pressão mecânica em moldes fechados, ou vácuo para empurrar a folha aquecida contra um molde aberto. Também é utilizado ar comprimido para forçar a folha aquecida contra o molde aberto.

A moldagem rotacional, também conhecida como fundição rotacional ou rotomoldagem é um processo de transformação de materiais poliméricos utilizado para a produção de peças ocas ou abertas, tais como tanques e contentores, artigos para lazer, *play-grounds*, peças técnicas, manequins e brinquedos. O processo de rotomoldagem pode ser dividido em quatro etapas:

- a) Carregamento: Consiste na alimentação do molde com uma quantidade de material pré-determinada. O material pode estar na forma pastosa, como PVC, ou na forma de

pó, como polietileno, polipropileno e nylon. Após a alimentação, o molde é fechado e travado com auxílio de grampos ou parafusos.

b) Aquecimento: O molde é conduzido para um forno onde inicia um movimento de rotação biaxial. O efeito sinérgico entre o calor recebido do forno e a movimentação biaxial resulta em um aquecimento uniforme do material no interior do molde. Quando a temperatura no interior do molde alcança a temperatura de amolecimento do polímero, o mesmo começará a aderir à superfície do molde, iniciando um processo de sinterização e a formação de uma estrutura reticular tridimensional. Com a continuidade do aquecimento, o material começará a fundir e a estrutura formada sofre colapso. Com o colapso da estrutura, o ar que estava junto com as partículas de pó é retido, formando-se bolhas. Estas bolhas, se permanecerem na peça, resultam em perdas nas propriedades mecânicas, principalmente com relação à resistência ao impacto. Portanto, para a eliminação destas bolhas é necessária a continuidade do aquecimento após a fusão do material.

A continuidade do aquecimento resulta em uma diminuição da viscosidade do polímero, o que torna mais fácil o processo de dissolução do ar pela matriz polimérica, até que a maioria das bolhas tenha sido eliminada. Se este aquecimento adicional for prolongado, a peça resultante não apresentará bolha, no entanto, poderá exibir degradação termo-oxidativa na sua superfície interna, com acentuada perda de resistência mecânica. A condição ideal de moldagem será alcançada quando a peça apresentar algumas bolhas próximas à superfície interna, sem apresentar degradação termo-oxidativa, e é na prática determinada por tentativa e erro.

c) Resfriamento: O molde, ainda em movimento rotacional, é conduzido para fora do forno até uma estação de resfriamento. O resfriamento do molde normalmente ocorre por ar ambiente, jato de ar ou “spray”. O processo de resfriamento também pode ter grande influência sobre as propriedades mecânicas da peça moldada. Se o resfriamento for lento, para materiais semicristalinos como o polietileno, haverá tempo suficiente para o crescimento de cristais, o que resultará em peças com alta rigidez, mas com baixa resistência ao impacto. Pelo contrário, um resfriamento muito rápido resultará em diferenças de temperaturas bruscas na parede da peça, o que provoca variações na estrutura do material, com diferentes níveis de contração do polímero. Estas diferenças de estrutura e níveis de contração resultarão no empenamento da peça.

d) Desmoldagem: Após o molde e a peça serem resfriados, o movimento de rotação biaxial é cessado, e o molde é conduzido para uma estação de desmoldagem, onde a abertura do molde e a extração da peça são feitas manualmente.

3.7.1 - EXTRUSÃO

A extrusão é o mais utilizado e talvez mais importante método atual utilizado no processamento de termoplásticos. Os produtos obtidos pelo processo de extrusão incluem tubos, varões, filmes, folhas e formas de muitos tipos. A máquina de extrusão serve também para produzir blendas de materiais plásticos, para produção de formas primárias, tais como paletas, e na recuperação de desperdícios de materiais termoplásticos.

No processo de extrusão, a resina termoplástica é introduzida num cilindro aquecido, e o material plástico amolecido é forçado a passar através de uma abertura (ou aberturas) numa matriz cuidadosamente projetada, obtendo-se formas contínuas. Depois de sair da matriz, a peça extrudada deve ser arrefecida abaixo da temperatura de transição vítrea, de modo a assegurar a estabilidade dimensional. O arrefecimento é geralmente feito com jato de ar ou com um sistema de arrefecimento a água.

O processo comercial de extrusão engloba então a conversão de um material bruto, geralmente na forma de um pó ou “*pellet*”, em um produto acabado ou em parte pela sua compressão através de um orifício. O processo consiste de bombeamento do polímero no estado fundido, sob pressão, através de uma matriz, produzindo um perfil de secção contínua.

Para extrusões contínuas a ação de bombeamento é tipicamente desenvolvida através de um parafuso dentro de um cilindro ou uma combinação de parafusos. Os polímeros usados são tipicamente termoplásticos e são fundidos por calor dentro do cilindro (canhão). A abertura na matriz é o guia que faz com que o plástico extrudado assuma sua forma final.

A maioria dos polímeros usados em extrusões são termoplásticos de alta massa molar e por natureza são altamente viscosos quando fundidos e, por consequência, as extrusoras devem funcionar sob altas pressões e temperaturas. Devido à ação cisalhante inerente ao mecanismo de alimentação por rosca, o processo divide, aquece e funde o extrudante.

A matéria prima sólida do polímero é fundida sob a ação do parafuso e do cilindro com o calor, fricção e pressão. A polímero fundido é então forçado através da matriz. O sistema de resfriamento é de sopro de ar ou comumente em banho de água. Em processamento contínuo

de material fino ou muito flexível, o mesmo é armazenado em rolos após o resfriamento. Para materiais rígidos o extrudado é cortado em comprimento de até 20 metros, dependendo das instalações e empilhado.

Devido à combinação das naturezas elásticas e viscosas dos polímeros há alguma recuperação do polímero após a matriz. Assim, o polímero incha após a passagem pela matriz, na tentativa de recuperar a sua forma original, no cilindro. De fato, o produto final da extrusão não é do tamanho da passagem da matriz, mas sim maior. Isto precisa ser planejado de forma que o produto final seja do tamanho desejado. Os fatores que afetam o inchamento são; tipo do polímero, distribuição de massa molar, temperatura, taxa de cisalhamento, cargas presentes e às vezes sua história cisalhante recente (especialmente para o polietileno de baixa densidade).

A extrusora é formada pelos seguintes componentes (partes):

- a) Funil de alimentação: Contém uma grande quantidade de matéria prima na forma de pó ou *pellets*, que é alimentado por ação da gravidade sobre a superfície superior do parafuso exposto que continuamente força o material no cilindro entre os passos da rosca;
- b) Cilindro: Normalmente aquecido para fundir o polímero e de diâmetro interno constante, com paredes grossas para suportar altas pressões. Um ou mais elementos de aquecimento são colocados em torno do lado externo do cilindro. O cilindro cobre o comprimento inteiro do parafuso a partir do funil, onde seu lado superior é ajustado ao funil, à outra extremidade onde ele afina, com a única abertura sendo pela matriz. O diâmetro interno do cilindro varia de $\frac{3}{4}$ a 24 polegadas.
- c) Rosca extrusora: A rosca é o veículo onde a matéria prima viaja. A forma da rosca juntamente com a sua rotação determinam a velocidade que a matéria prima se move e a pressão aplicada no cilindro. A rosca é chamada assim porque geralmente sua forma é a da espiral de um parafuso. O diâmetro do centro do parafuso é determinante da pressão no cilindro. A razão L/D é a característica utilizada para descrever o tamanho da rosca. O L é o comprimento total do parafuso, enquanto D é o diâmetro interno do cilindro. As extrusoras mais curtas têm uma razão de 12 e as mais longas 42.

O equipamento convencional (rosca de estágio único) tem 3 regiões básicas; as seções de alimentação, de transição e de medição. A zona de alimentação transporta a matéria prima para o cilindro, que ainda está em um estado de pó sólido ou de grãos e

por isto o parafuso tem roscas profundas nesta região. A zona de transição é onde a compressão ocorre pelo aumento contínuo do diâmetro do centro do parafuso, com fusão devido à fricção e ao calor do cilindro. A zona de medição é a última sessão antes da matriz, contando com polímero fundido e altura da rosca constante.

d) A matriz da extrusora: A matriz tem uma abertura na forma da seção transversal do produto final que se pretende alcançar. A matriz tem que ser capaz de suportar altas temperaturas e pressões exercidas sobre ela pelo polímero que está sendo forçado a passar através dela. O polímero adota a forma do canal de fluxo da matriz. A pressão exercida na cabeça da matriz depende das propriedades do polímero, da sua temperatura, da forma da matriz e da taxa de fluxo através da matriz. A maioria dos polímeros experimenta alguma forma de inchamento na saída da matriz, que precisa ser contabilizado.

Os produtos podem ser formados por seções transversais sólidas ou ocas. Os produtos de seção sólida, tais como, ângulos, varetas ou fios, são predominantemente feitos num processo controlado de maneira muito uniforme. O cilindro é mantido numa temperatura constante para prover um fundido de características homogêneas, a velocidade da rosca é também constante, resultando em taxa de fluxo uniforme. Para condições bem controladas, o inchamento também é constante e um produto de dimensões consistentes pode ser produzido.

Produtos com secção transversal oca, tais como; tubos, canos e canais são também extrudados. Isto requer normalmente o uso de um mandril (ou alma) em torno do qual a alimentação é moldada. Eles são colocados próximo do fim do parafuso por meio de braços ou por uma restrição na alimentação para passagem de apenas uma fração de circunferência com o resto sendo preenchido pelo suporte.

3.7.2 – MOLDAGEM POR INJEÇÃO

A moldagem por injeção é um dos métodos de processamento mais importantes utilizados para dar forma aos materiais termoplásticos. Os equipamentos mais recentes de moldagem por injeção utilizam um mecanismo de parafuso móvel para fundir o plástico e injetá-lo num molde. Os equipamentos de moldagem por injeção mais antigos utilizam um êmbolo para injetar o plástico “fundido”. Uma das principais vantagens do método do

parafuso móvel em relação ao de êmbolo, é que no primeiro se obtém um fundido mais homogêneo.

Uma composição moldável fundida é introduzida em um molde fechado, frio ou pouco aquecido, por intermédio de pressão fornecida por um êmbolo. O material preenche as cavidades do molde e o artefato é posteriormente extraído.

No processo de moldagem por injeção, os granulados plásticos contidos numa tremonha alimentam, através de uma abertura no cilindro de injeção, a superfície de um parafuso em rotação que os empurra em direção ao molde. A rotação do parafuso faz com que os granulados entrem em contato com as paredes aquecidas do cilindro, provocando o seu amolecimento (fusão) devido ao calor de compressão, do atrito e das paredes quentes do cilindro. Quando na extremidade do parafuso se atinge uma quantidade suficiente de material plástico fundido, o parafuso pára e, com um movimento do tipo de um “empurrão”, introduz um “jato” de plástico fundido, através de um sistema de gitagem, nas cavidades de um molde fechado.

O parafuso mantém a pressão aplicada ao material plástico que é introduzido durante um curto intervalo de tempo na cavidade do molde (macho e fêmea), que está fechado e tem o desenho que dará seu formato final; o contato com as paredes internas do molde arrefecido com água permite uma queda brusca de temperatura do fundido, que se solidifica formando a peça final. Finalmente, o molde é aberto e a peça é ejetada por meio de ar ou pela ação de molas ejetoras. O molde é depois fechado e fica pronto para outro ciclo (Smith, 1998).

As principais vantagens da moldagem por injeção incluem poder produzir peças de elevada qualidade com velocidades de produção altas, custos de mão-de-obra relativamente baixos, poder produzir-se um bom acabamento superficial na peça moldada, poder ser automatizado e poder produzir objetos de formas complexas.

As principais desvantagens da moldagem por injeção são o custo do equipamento, que faz necessário produzir um grande volume de peças, para compensar o custo da máquina, e o controle rigoroso do processo, para que se obtenham produtos de qualidade.

Em geral, pode-se observar na base da peça plástica uma “cicatriz”, que é o ponto de injeção do material plástico dentro do molde. Esse tipo de transformação permite a confecção de utensílios plásticos em geral – bacias, tampas, caixas e peças de grandes dimensões.

Neste trabalho foram utilizados os processos de extrusão e injeção. As condições de processamento afetam bastante a qualidade do plástico, como discutido, vários parâmetros são

importantes nos processos de extrusão e injeção. A temperatura é uma variável importante para todas as fases na injeção, incluindo o aquecimento e resfriamento do material e deve ser controlada, pois se a temperatura for baixa o material poderá apresentar alta viscosidade e será submetido a tensões de cisalhamento mais intensas, o que levará a fraturas na massa fundida e a um produto de má aparência e baixa homogeneização. Por outro lado, o PP em altas temperaturas de processamento e na presença de O_2 poderá sofrer oxidação e cisão das cadeias causando a degradação do material que se torna mais frágil (Billiani e Fleischmann, 1990).

CAPÍTULO IV

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais utilizados e a metodologia, no processamento, reprocessamento e na caracterização dos materiais produzidos.

4.1 – MATERIAIS UTILIZADOS

4.1.1 - POLIPROPILENO

O polipropileno utilizado no estudo de blendas e misturas tem o nome comercial de PP H301, fornecido pela Braskem, e será denominado neste estudo de PP. De acordo com o fabricante, este possui um índice de fluidez médio, indicado para moldagem por injeção e extrusão de fibras e é um produto atóxico, com excelente processabilidade, boa estabilidade do fundido e baixa transferência de sabor e odor. As propriedades do PP informadas pelo fabricante estão apresentadas na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Propriedades do polipropileno (PP-H301)

PROPRIEDADES	NORMA ASTM	VALOR	UNIDADE
Índice de Fluidez (230°C/ 2.16 Kg)	D - 1238-L	10	g/10 min
Densidade (23°C)	D - 792-A	0,905	g/cm ³
Resistência no Escoamento	D - 638	33	MPa
Alongamento no Escoamento	D - 638	12	%
Resistência ao impacto IZOD (23°C)	D - 256 - A	20	J/m

4.1.2 – POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE

O polietileno utilizado, nome comercial PEBD BC-818, foi fornecido pela Braskem. Segundo o fabricante a resina, produzida sob alta pressão, fornece em suas peças moldadas boa flexibilidade. As propriedades do polietileno, informadas pelo fabricante, estão apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Propriedades do polietileno de baixa densidade (PEBD – BC 818)

Propriedades	Norma ASTM	VALOR	UNIDADE
Índice de fluidez (190°C/ 1,6 Kg)	D – 1238-L	7,5	g/10 min
Densidade	D – 1505	0,918	g/cm ³
Tensão de ruptura	D - 638	10	MPa
Alongamento de ruptura	D - 638	611	%

4.2 – MÉTODOS

4.2.1 – EXTRUSÃO

A extrusão foi realizada em uma Usina de Reciclagem localizada em Almirante Tamandaré/PR, com uma extrusora KIE, modelo EK-90 (Figura 4.1), monorroscas com cinco zonas de aquecimento ($L/D = 50$). O macarrão de saída da matriz da extrusora passava por um banho de resfriamento em água e, em seguida, por um granulador.

A extrusora foi utilizada para o reprocessamento do polipropileno. Assim, este polímero foi submetido a até sete ciclos de extrusão em sequência. A cada novo ciclo uma determinada quantidade de material extrudado foi retirada do montante para a realização dos testes. O restante era imediatamente reprocessado, continuando essa rotina até se atingir o sétimo ciclo. Todos os ciclos foram realizados com temperaturas fixas das zonas de aquecimento de 240, 230, 210, 190 e 185°C.



Figura 4.1 – Diferentes vistas da extrusora utilizada no reprocessamento de PP

4.2.2 – INJEÇÃO DE CORPOS DE PROVA

Um molde foi projetado e fabricado (a partir de um molde disponível para a fabricação de presilhas) de modo a produzir corpos de prova de acordo com as normas da ASTM-D638, tipo II, para ensaios de tração, e ASTM-D256-93 para ensaios de resistência ao impacto. Este molde foi acoplado a uma injetora modelo horizontal da Irmãos Semeraro, fabricada em 1972, (Figura 4.2) para avaliação das propriedades das blendas polipropileno PP/PEBD (assim como Yang, 1997), e do polipropileno (PP) utilizado em múltiplas extrusões. Esta injetora foi utilizada em todas as moldagens referentes ao PP, sendo utilizada para a caracterização mecânica das amostras produzidas em diferentes condições de composição ou processamento.

As misturas PP e PEBD anteriores à injeção foram feitas manualmente por forte agitação mecânica dos polímeros (peso total de até 1 kg por batelada) em sacos plásticos.



Figura 4.2 – Injetora utilizada na preparação de corpos de prova

Esta injetora hidráulica horizontal é do tipo êmbolo com três resistências e apresenta apenas uma zona de aquecimento controlada, que foi mantida entre 170 e 200°C, dependendo da necessidade, conforme será especificado nos resultados apresentados nos capítulos seguintes.

O controle da temperatura é feito de um quadro elétrico próximo à injetora que controla as resistências através de um termostato que é acionado por um sensor (um termopar) acoplado ao cilindro de injeção. A refrigeração do molde e da injetora é feita através do bombeamento de água, num circuito fechado, alimentado por um reservatório de 250 litros de capacidade.

Antes do uso, a injetora foi totalmente reformada no laboratório. As fotos das figuras 4.3 e 4.4 mostram detalhes da injetora antes e após as modificações realizadas.



Figura 4.3 – Reforma da injetora utilizada; verde (antes) e azul (após a recuperação)

4.2.3 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA

4.2.3.1 – DENSIDADE RELATIVA

A determinação da densidade relativa aparente foi realizada segundo norma NBR-11936. Os corpos-de-prova utilizados nesses ensaios foram as zonas centrais dos corpos de

prova injetados para a caracterização mecânica, com espessura, largura e comprimento iguais a 4, 6 e 36 mm, respectivamente. Utilizou-se ainda uma balança de precisão décimo de miligrama e o fluido para imersão foi o álcool comercial 92%, para o PP, material menos denso que a água.

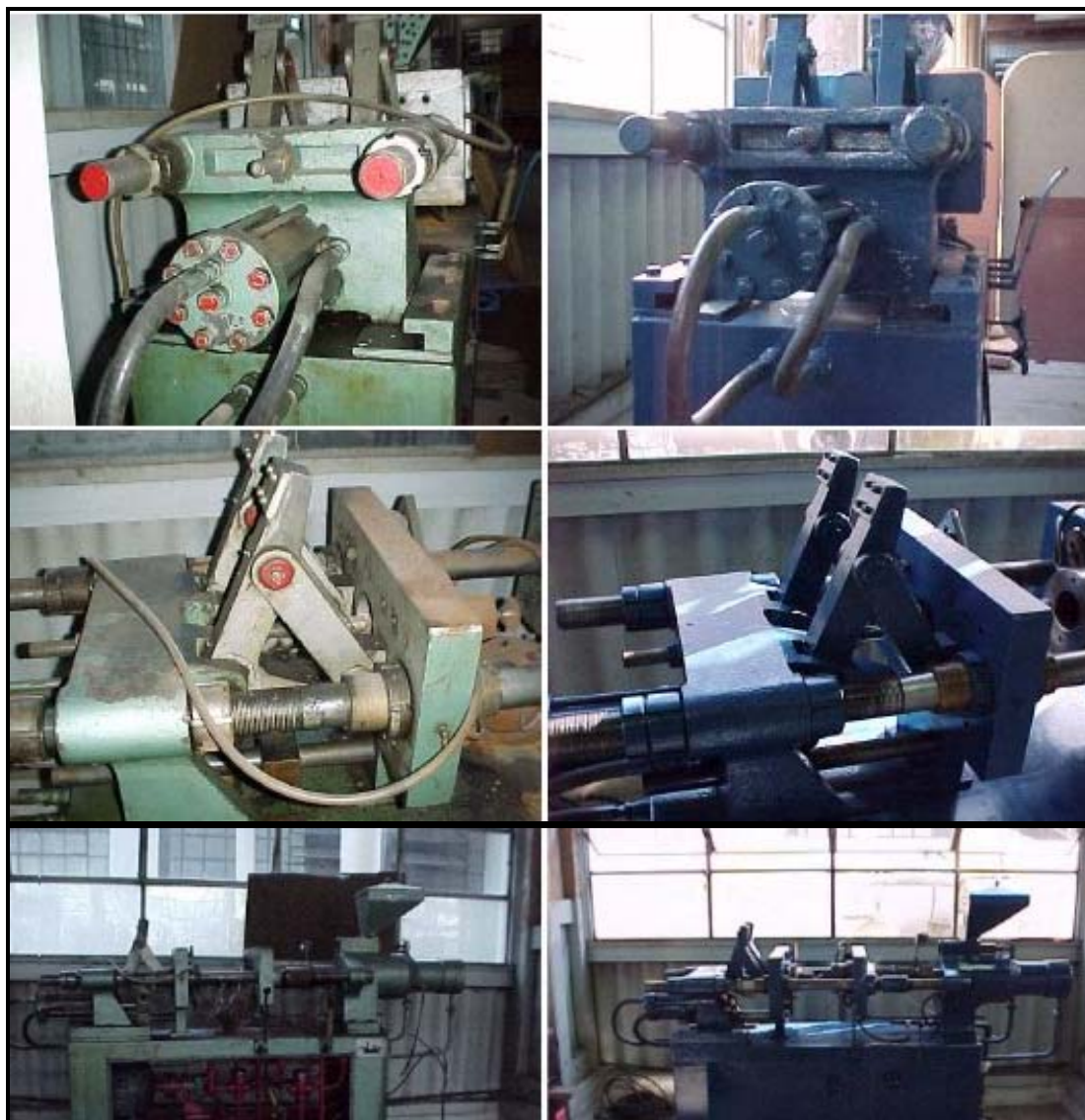


Figura 4.4 – Reforma da injetora utilizada; verde (antes) e azul (após a recuperação) – cont.

4.2.3.2 – ÍNDICE DE FLUIDEZ (MFI)

Para se inferir a massa molecular do material extrudado ou injetado, foi realizado o teste de índice de fluidez segundo a norma ASTM D – 1238-L (230°C/2,16 kg).

A medida de MFI é uma maneira indireta de se avaliar as propriedades reológicas do polímero, que é relacionada à viscosidade do mesmo. Esta análise possibilita então a verificação de cisão de cadeias do polímero pela degradação decorrente de altas temperaturas e/ou por ação mecânica.

Para este ensaio foi utilizado o plastômetro (Modelo M13 DSM) acoplado a uma balança digital da Electrolux S/A de Curitiba/PR com quatro minutos de pré-aquecimento.

4.2.3.3 –ÍNDICE DE CRISTALINIDADE

A análise de difração de raios-X é freqüentemente utilizada para a determinação de quantidades relativas das fases cristalina e amorfa nos compostos poliméricos, de tamanho e perfeição de cristais, de orientação, de ordem e de empacotamento.

Esta análise foi realizada com uma varredura de 3 a 40° (2θ) em um difratômetro Rigaku acoplado ao gerador de Raios-X Phillips, de fonte de radiação Cu_{Kα}, no laboratório de Ótica e Instrumentação de Raios-X, Departamento de Física/UFPR. As amostras utilizadas neste teste foram os próprios corpos-de-prova injetados.

Os cálculos de índice de cristalinidade foram baseados em Ryan *et al.* (1996), onde o índice de cristalinidade é expresso como fração mássica do componente cristalino:

$$\%IC = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (4.4)$$

onde, A_a é a área abaixo da linha da região amorfa e A_c é a área remanescente abaixo dos picos cristalinos.

Para obtenção dos resultados foram feitas deconvoluções dos espectros obtidos em um software (ORIGIN 5.0), sendo os dados colocados na equação referida acima, e os valores reportados com porcentagens estimadas de taxa de cristalinidade.

4.2.3.4 – IDENTIFICAÇÃO QUÍMICA

Amostras provenientes de múltiplas extrusões (ciclos 0, 4 e 7) foram analisadas por espectroscopia de FT-IR com o objetivo de se identificar grupos químicos que pudessem indicar possíveis alterações nas amostras após o processamento.

Esta técnica se baseia na análise da radiação no infravermelho em frequência menor que aproximadamente 100 cm^{-1} , que quando absorvida por uma molécula orgânica, converte-se em energia de rotação molecular. O processo de absorção é quantizado e, em consequência, o espectro de rotação das moléculas consiste em uma série de linhas. Esta energia é expressa em transmitância, que é a razão entre a energia radiante transmitida pela amostra e a energia radiante que nela incide (Silverstein e Webster, 2000).

Assim, foi utilizado o espectrômetro de infravermelho, BOMEM (Hartmann e Braum – MS Series), em faixa de 400 a 4000 número de onda (cm^{-1}), do Departamento de Química/UFPR, com uma repetição de 32 leituras.

A preparação das amostras foi feita a partir do pó obtido por lixamento e misturadas ao KBr (aproximadamente 0,1 g), para a fabricação de uma pastilha prensada (6,5 ton por 2 minutos) utilizada no equipamento.

4.2.4 – CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

4.2.4.1 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

O TGA é uma técnica de análise térmica, que avalia a estabilidade térmica de materiais por medida de porcentagem e velocidade de perda de massa do material como uma função do tempo ou da temperatura, sendo muito utilizada na caracterização de termoplásticos entre outros materiais.

A estabilidade térmica das amostras de PP submetidas a ciclos múltiplos de extrusão foram avaliadas através de análise termogravimétrica sob atmosfera de nitrogênio, de 20 a 600°C sob uma taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. O equipamento utilizado foi o TGA-50 Shimadzu Thermogravimetric Analyzer, no Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

4.2.4.2 - CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Utilizou-se o equipamento DSC-50 Shimadzu Differential Scanning Calorimeter do Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Química da Universidade Estadual de

Maringá (UEM), para verificar a temperatura de fusão do polímero reprocessado. A análise foi realizada em atmosfera de nitrogênio, de 20 a 400°C a uma taxa de 20°C/min.

A partir da medida de DSC é possível se obter a temperatura de início de cristalização, a temperatura de fusão, a entalpia de fusão e também o índice de cristalinidade. Neste trabalho, no entanto, a cristalinidade foi avaliada por difratograma de raios-X.

4.2.5 – CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

4.2.5.1 – ENSAIOS DE TRAÇÃO

Uma vez confeccionados os corpos-de-prova na injetora, os teste de tração foram realizados segundo norma ASTM D-638, operando com velocidade de 5 mm/min. Os resultados obtidos foram a resistência ao escoamento, resistência à tração (TS), módulo elástico (E) e alongamento na ruptura (ϵ) e os valores apresentados correspondem a médias de 10-20 corpos-de-prova para todas as amostras analisadas.

A máquina universal de ensaios EMIC DL10000 (figura 4.5) do Laboratório de Materiais do DEMEC/UFPR foi utilizada para a caracterização mecânica em ensaios de tração uniaxial dos materiais estudados. Foram conduzidos testes de tração utilizando um extensômetro EMIC, com comprimento de base (l_0) igual a 25 mm e deslocamento máximo (Δl) de 12,5 mm. Para os corpos de prova que ultrapassaram o limite de deslocamento do extensômetro, foi utilizado o transdutor embutido na máquina de ensaio. A figura 4.6 mostra em detalhe o extensômetro montado no corpo de prova, conforme utilizado nos ensaios de tração.

4.2.5.2 - ENSAIOS DE IMPACTO

A partir dos corpos-de-prova injetados, foram realizados ensaios de impacto segundo a norma ASTM D256-93 no equipamento da marca PANTEC (modelo PW-4) do Laboratório de Materiais do DEMEC/UFPR, mostrado na figura 4.7.

Os ensaios de impacto normalmente fornecem resultados com maior dispersão que, por exemplo, ensaios de tração. No entanto, avalia a resposta do material em uma solicitação que

produz uma deformação extremamente rápida e, portanto tem características muito importantes para determinadas aplicações.



Figura 4.5 - Máquina Universal de Ensaio



Figura 4.6 - Detalhe do extensômetro utilizado no ensaio de tração

Dos polímeros de uso comum, sabe-se que o polipropileno apresenta uma resistência ao impacto inferior ao polietileno de alta densidade, enquanto o polietileno de baixa densidade não chega a fraturar nas condições de ensaio habituais.



Figura 4.7 – Equipamento utilizado para os ensaios de impacto

4.2.6 – ANÁLISE ESTATÍSTICA

Normalmente são reportados dados obtidos experimentalmente através da média aritmética, e às vezes, do desvio padrão. Esta é uma análise simplificada que não consegue verificar se ocorre diferenças significativas entre diferentes populações de amostras. Para se conferir maior confiabilidade aos valores relatados é muito importante e interessante que seja realizada uma análise estatística comparativas de médias. Para tal, foi verificado diferenças estatisticamente significantes nos resultados das médias dos ensaios das amostras, utilizando-se um software comercial (STATÍSTICA 5.1) e o teste comparativo de médias Tukey (HSD).

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO I – RECICLAGEM DO POLIPROPILENO

5.1 – PROPRIEDADES GERAIS

Após submeter o PP a sete ciclos de extrusão e moldado por injeção a 170°C, foram realizados ensaios de densidade, cujos resultados estão mostrados na tabela 5.1.

Até o ciclo 4 houve uma tendência de queda de valores da densidade, porém ciclos posteriores não mostram nenhuma tendência regular. Com a diferença mínima nestes valores, depois do processamento, pode-se dizer que os ciclos de extrusão não afetaram a densidade de forma expressiva.

A tabela 5.2 mostra a variação do índice de fluidez, índice de cristalinidade e a temperatura de fusão do PP, obtidos por análise de MFI, difração de raios-X e DSC, respectivamente.

Tabela 5.1 - Influência da reciclagem sobre a densidade do PP

Ciclo	Densidade (g/cm ³)	Desvio padrão
0	0,9017	0,0114
1	0,8904	0,0123
2	0,8888	0,0016
3	0,8886	0,0073
4	0,8852	0,0072
5	0,8930	0,0120
6	0,9020	0,0097
7	0,8938	0,0057

Tabela 5.2 – MFI, índices de cristalinidade e temperatura de fusão médios do PP para os ciclos 0, 4 e 7

Ciclos	MFI	IC%	Temperatura de Fusão (°C)
0	9.9	62.3	167,1
4	11.6	63.1	166,2
7	12.1	63.5	165,9

O índice de fluidez dos extrudados, apresentado na tabela 5.2, aumentou com o número de ciclos, sugerindo que ao longo do reprocessamento o material sofre degradação que leva à quebra de cadeias, que diminui o peso molecular do polímero e conseqüentemente, a viscosidade, aumentando o índice de fluidez (Martins e De Paoli, 2002a).

González-González et al. (1998) estudaram a influência de múltiplas extrusões (19 ciclos) em PP, variando a temperatura da matriz. Houve um aumento do MFI, que segundo os autores, é mais significativo para temperaturas mais elevadas da matriz. Martins e De Paoli (2002a), trabalharam com 13 ciclos de extrusão e também obtiveram um aumento no MFI em relação ao PP puro. Comparando-se os valores, o aumento obtido por estes autores até o sétimo ciclo foi cerca de 30%, e para os treze ciclos chegou a 95%. Neste trabalho, houve uma variação menor, cerca de 22%, pois foi utilizada uma temperatura de extrusão menor (230°C) na matriz.

A cristalinidade, estimada através de análises de raios-X (difratogramas das Fig. 5.1 e 5.2), aumentou levemente de 62.3% (ciclo 0) para 63.5% (ciclo 7). Este aumento pode ter sido causado pelo favorecimento da cisão molecular, que acarreta em redução do peso molecular, aumento da mobilidade das cadeias poliméricas que podem se orientar melhor, aumentando a predisposição à cristalização (Martins e De Paoli, 2002b; Philips et al., 1994). La Mantia (1999) e Martins e De Paoli (2002a) também obtiveram um aumento na cristalinidade do material com o número de ciclos de extrusão.

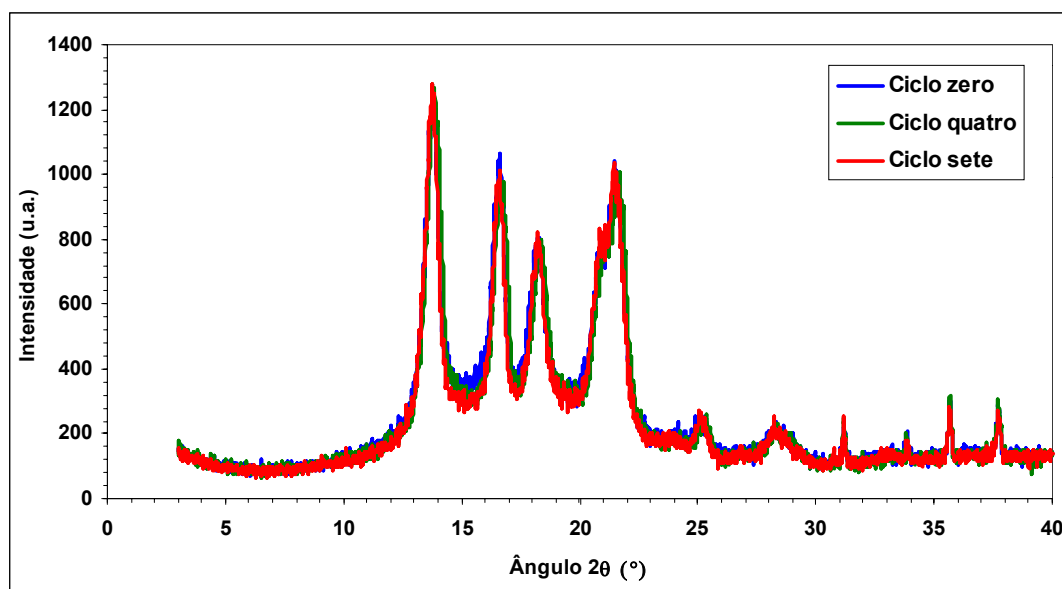


Figura 5.1 - Difratograma de raios-X para os ciclos 0, 4 e 7

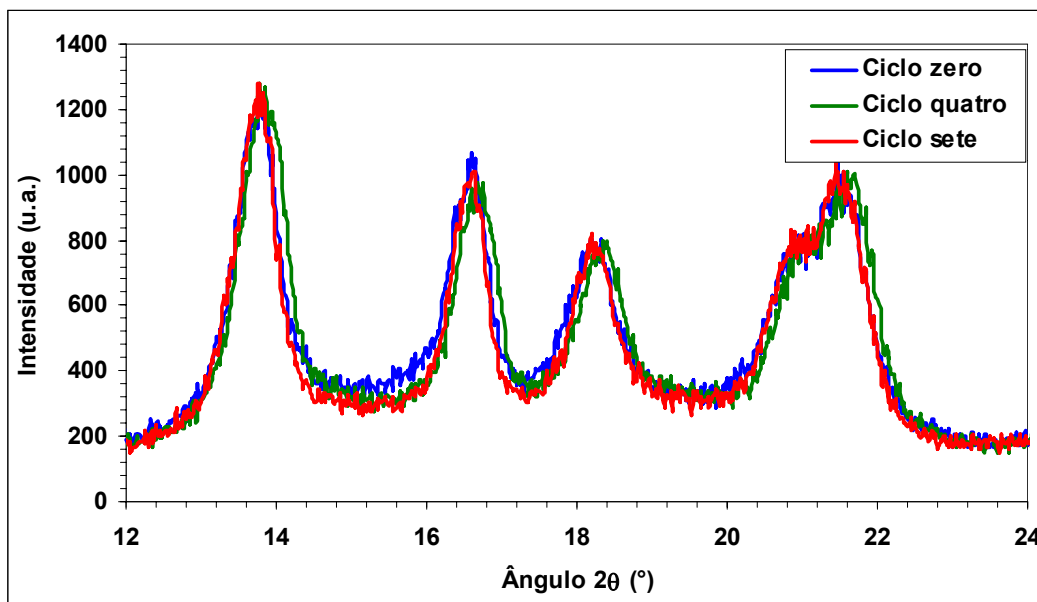


Figura 5.2 - Detalhamento do Difratoograma de raios-X da figura 5.1

Sabe-se que o grau de cristalinidade afeta as propriedades mecânicas, pois está relacionado com a extensão das ligações secundárias intermoleculares. Essas ligações existem em grande número em regiões cristalinas, nas quais as cadeias moleculares se encontram compactadas, em um arranjo ordenado. Assim pode-se esperar um leve aumento no módulo elástico.

As curvas obtidas pela análise de DSC estão reproduzidas na figura 5.3. A partir destas curvas, foram encontradas as temperaturas de fusão do material, apresentadas na tabela 5.2, que mostra uma diminuição com o número de ciclos, que ocorre devido à diminuição do peso molecular do polipropileno. Esta diminuição de temperatura de fusão está de acordo com o trabalho de Martins e De Paoli (2002a).

Na figura 5.3, entre as temperaturas 100 e 150 °C aparece uma pequena inflexão (detalhe no círculo assinalado) para os ciclos 4 e 7, indicando a presença de PEBD inferida pela sua temperatura de fusão. Apesar da limpeza ter sido feita na extrusora, um resquício de PEBD deve ter permanecido em seu interior, sendo responsável por esta variação na curva de DSC. O PP ciclo 0 não mostra este pequeno pico por não ter sido reprocessado.

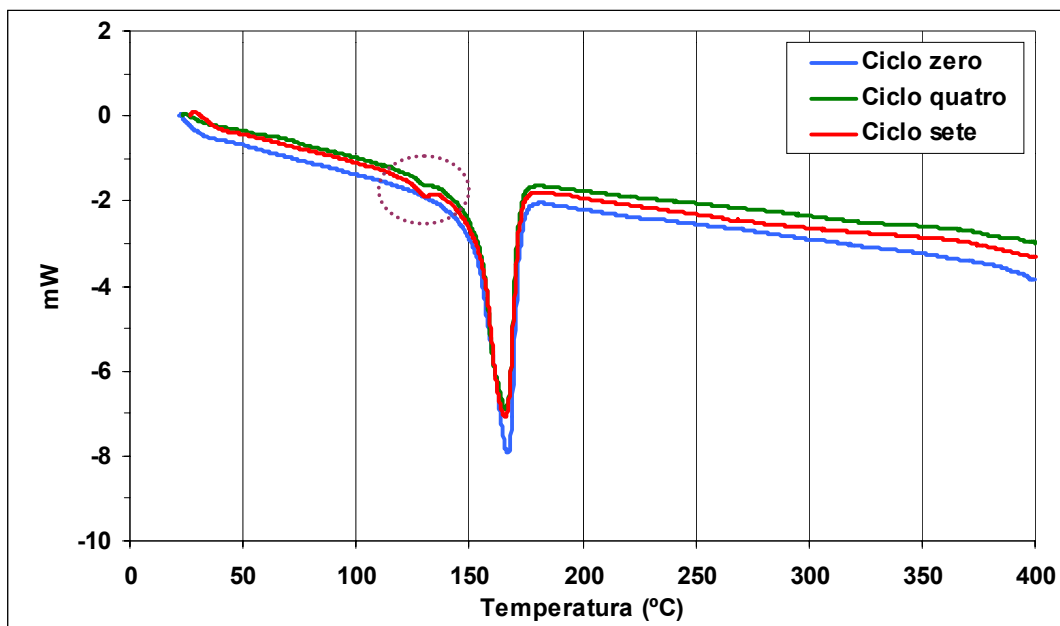


Figura 5.3 - DSC para os ciclos de extrusão 0, 4 e 7. Destaque para uma pequena deflexão nos ciclos 4 e 7 devido a impurezas

A figura 5.4, com as curvas obtidas por análise de TGA, mostra uma variação mínima para os diferentes ciclos. As amostras fornecem aproximadamente a mesma curva até 300°C, ou seja, nesta faixa de temperatura de interesse não há diferença entre as amostras.

A análise de infravermelho (figura 5.5) indicou pouca variação no espectro, conforme era de se esperar. Diferenças, no entanto, foram observadas pela diminuição da intensidade da banda em 1633 cm^{-1} até quase desaparecimento, referente ao estiramento da ligação C=C. Há outras bandas também relacionadas à conjugação da ligação C=C, como 638 cm^{-1} , 1090 cm^{-1} e 1120 cm^{-1} que também foram enfraquecidas com o reprocessamento, indicando uma diminuição da insaturação que tende a tornar o plástico mais rígido.

Do ciclo 4 para o ciclo 7 desaparece uma banda entre 1600 cm^{-1} e 1680 cm^{-1} , indicando o rompimento de dupla ligação, conferindo menor plasticidade ao material (quebradiço). Em torno de 1150 cm^{-1} diminuiu o efeito conjugado com a redução das bandas que interagem com a banda de dupla citada no início. Sumiu também uma banda em torno de 650 cm^{-1} referente a uma banda de flexão da C=C de aromático fora do plano (Creswell *et al.*, 1972).

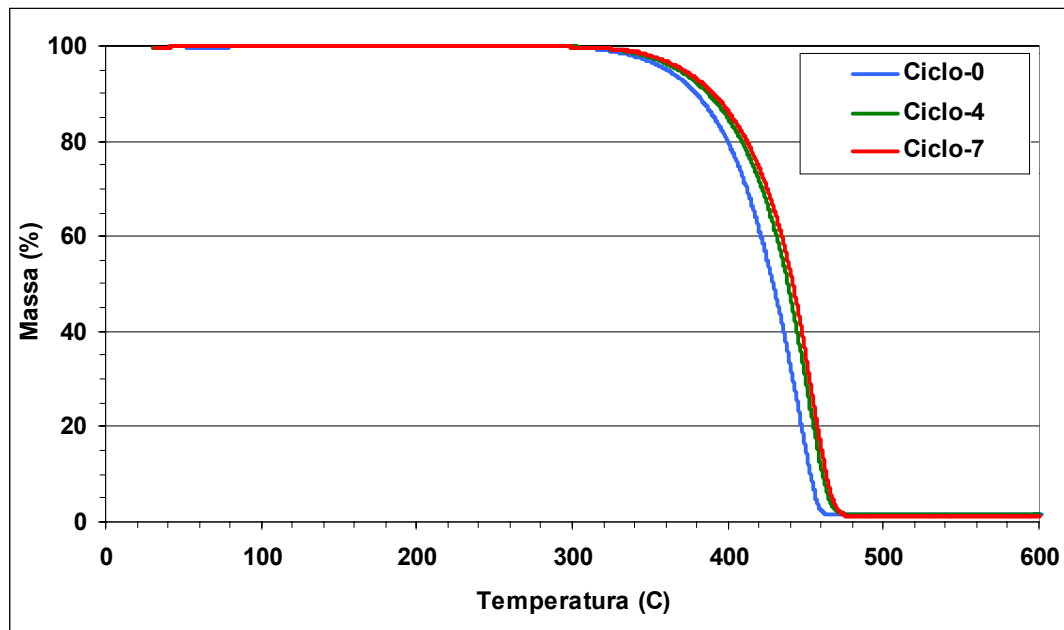


Figura 5.4 - TGA para os ciclos de extrusão 0, 4 e 7

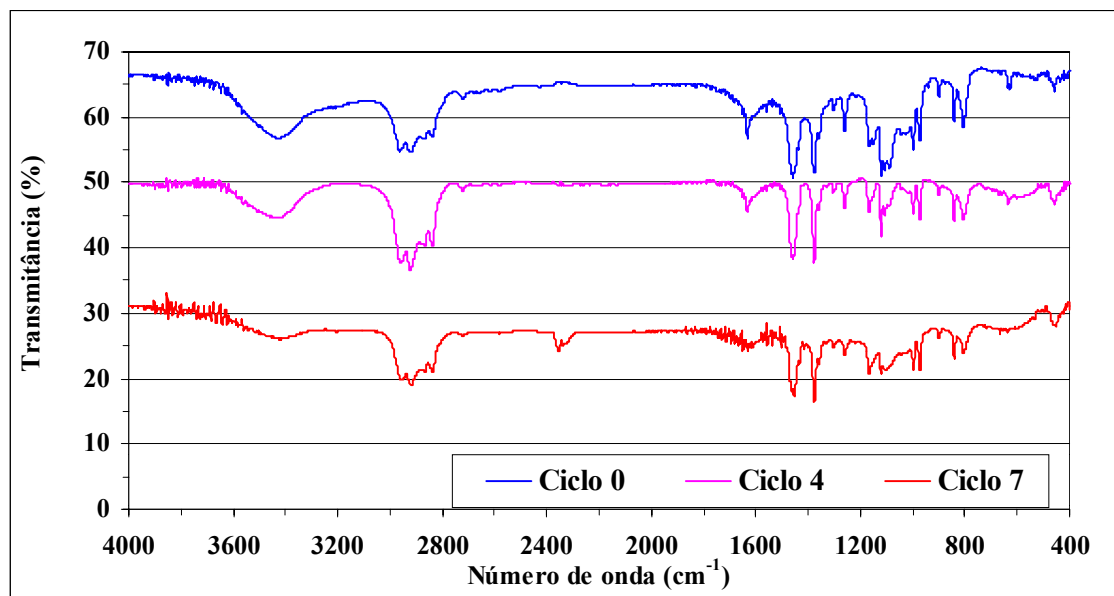


Figura 5.5 – Espectro de infravermelho (FT-IR) para os ciclos de extrusão 0, 4 e 7

Pode-se observar também uma diminuição da transparência do plástico ao infravermelho pela diminuição da transmitância de 65% (ciclo 0) para 50% (ciclo 4) e 30% (ciclo 7), que pode ter sido causado pela degradação do PP ou por contaminação com restos de plásticos acumulados na extrusora.

5.2 – PROPRIEDADES MECÂNICAS

Curvas típicas obtidas em ensaios de tração para os ciclos 0, 4 e 7 estão representadas na figura 5.6, e a fotografia dos corpos de prova referentes a estes ciclos está apresentada na figura 5.7. A parte inicial da figura 5.6 está expandida na figura 5.8, onde se observa a baixa variação para o módulo elástico para estes ciclos, conforme inferido pelos resultados de índice de cristalinidade.

As curvas tensão-deformação obtidas mostram que a deformação cai drasticamente para o PP para o ciclo 7 de extrusão, de 800% para 18%. A partir do ciclo 2 a diferença já é bastante significativa e a propagação do pescoço não mais ocorre a partir do ciclo 4.

Ao analisar as modificações ocorridas na estrutura do PP submetido a ciclos de extrusão, La Mantia (1999) observou o mesmo comportamento das curvas tensão-deformação. Aurrekoetxea *et al.* (2001) verificou que a queda dos valores de deformação em relação ao virgem é bem menor quando se utiliza um estabilizante, obtendo inclusive um patamar já após o ciclo 1, onde o alongamento na ruptura se mantém constante.

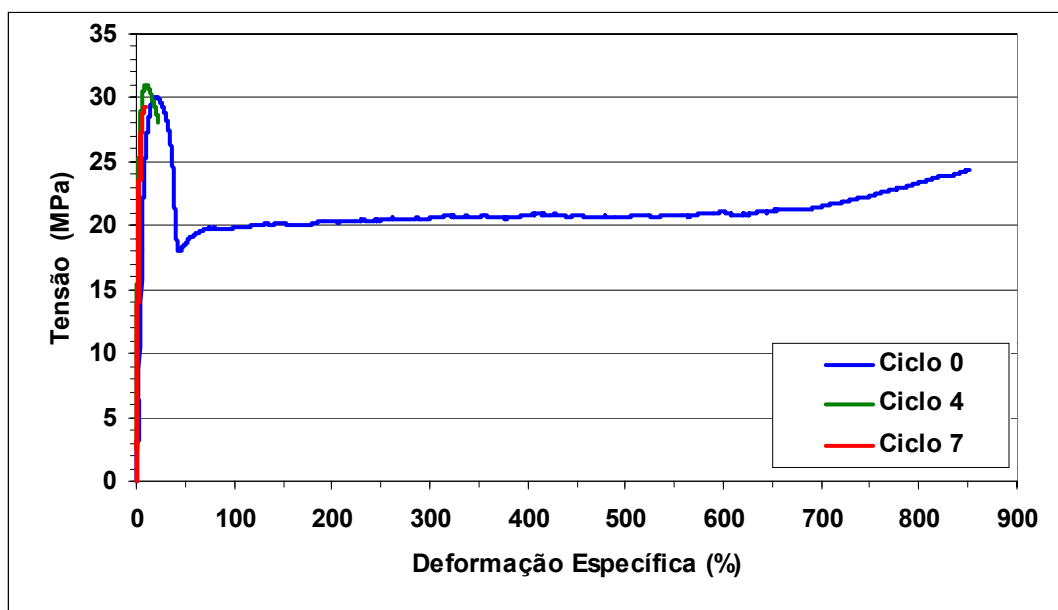


Figura 5.6 - Curvas típicas tensão-deformação para os ciclos 0, 4 e 7

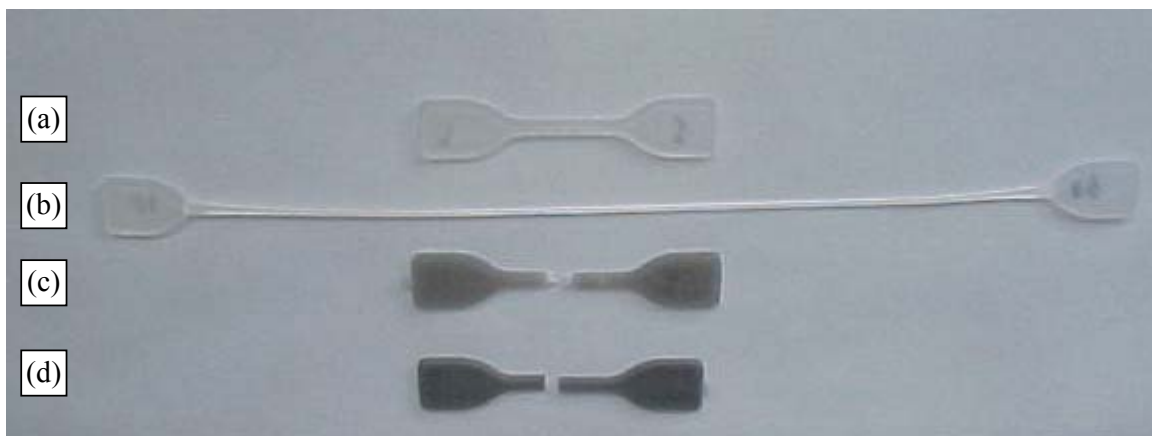


Figura 5.7 - Fotos dos corpos de prova antes e após o ensaio de tração: (a) Corpo de prova original utilizado para o ensaio de tração; (b) Corpo de prova após deformação a 800% para ciclo zero; (c) Corpo de prova tracionado para o ciclo quatro, e (d) para o ciclo sete

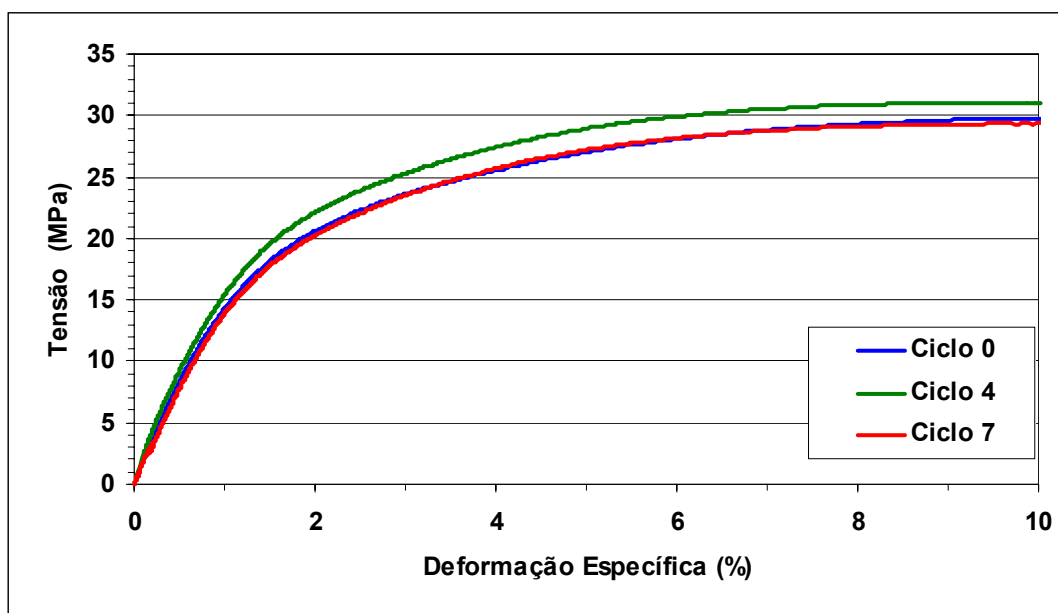


Figura 5.8 - Região inicial da curva tensão-deformação para os ciclos 0, 4 e 7

A tabela 5.3 mostra os resultados das médias de resistência à tração, módulo elástico e alongamento na ruptura após a injeção para cada ciclo a partir do PP virgem. Nesta tabela nota-se que não há grandes mudanças nos valores médios.

No entanto, era de se esperar que quando o material é submetido à extrusão, onde fica exposto a altas temperaturas, ao cisalhamento e à presença de oxigênio e impurezas, pode haver degradação e mudança na distribuição do peso molecular.

Estas mudanças na estrutura do PP induzem uma diminuição na viscosidade deste, devido a quebras das cadeias e consideráveis perdas das propriedades mecânicas.

Assim, pode-se concluir que a exposição a que foi submetido o PP não foi agressiva a ponto de provocar mudanças significativas nos valores médios das propriedades mecânicas, pois a probabilidade de quebra de cadeia depende do rigor da degradação e do peso molecular do PP (Canevarolo, 2000).

Com os resultados da tabela 5.3 foram construídos os gráficos das figuras 5.9 e 5.10. Estes gráficos contêm os rótulos referentes à análise estatística comparativa de médias, sendo que as colunas que contêm letras iguais não diferem estatisticamente. Esta análise foi realizada para dar maior confiabilidade nos resultados obtidos, já que a avaliação das médias somente não é suficiente para verificar as diferenças das amostras das populações (Pereira *et al.*, 2003).

Tabela 5.3 - Influência dos ciclos de extrusão nas propriedades mecânicas do PP

Ciclos de extrusão	Tensão de escoamento (MPa)	Alongamento no escoamento (%)	Módulo elástico (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
0	30,4 ± 0,8	10,3	1718 ± 163	> 800
1	31,4 ± 1,0	9,8	1767 ± 184	> 800
2	31,6 ± 1,0	9,5	1805 ± 146	> 50%
3	31,1 ± 1,1	9,5	1791 ± 182	> 50%
4	32,4 ± 1,1	9,4	1853 ± 149	20,4 ± 3,9
5	31,5 ± 1,1	9,2	1749 ± 154	19,4 ± 4,6
6	31,3 ± 1,3	9,3	1718 ± 135	18,9 ± 3,0
7	29,6 ± 1,0	9,5	1625 ± 162	17,8 ± 3,5

Na figura 5.9, estão os valores médios de tensão de escoamento (para o PP puro), que novamente mostram resultados similares para os diferentes ciclos. A análise estatística, de um modo geral, confirma a análise dos valores médios, apesar de aparecer um rótulo (D) no ciclo quatro que difere dos rótulos dos extremos (AE e E). Isto pode indicar a presença de impurezas no material, que se homogeneizou ao longo dos ciclos atuando como reforço no ciclo 4. A partir daí começa a haver uma leve queda que pode ter sido causada pela degradação do material.

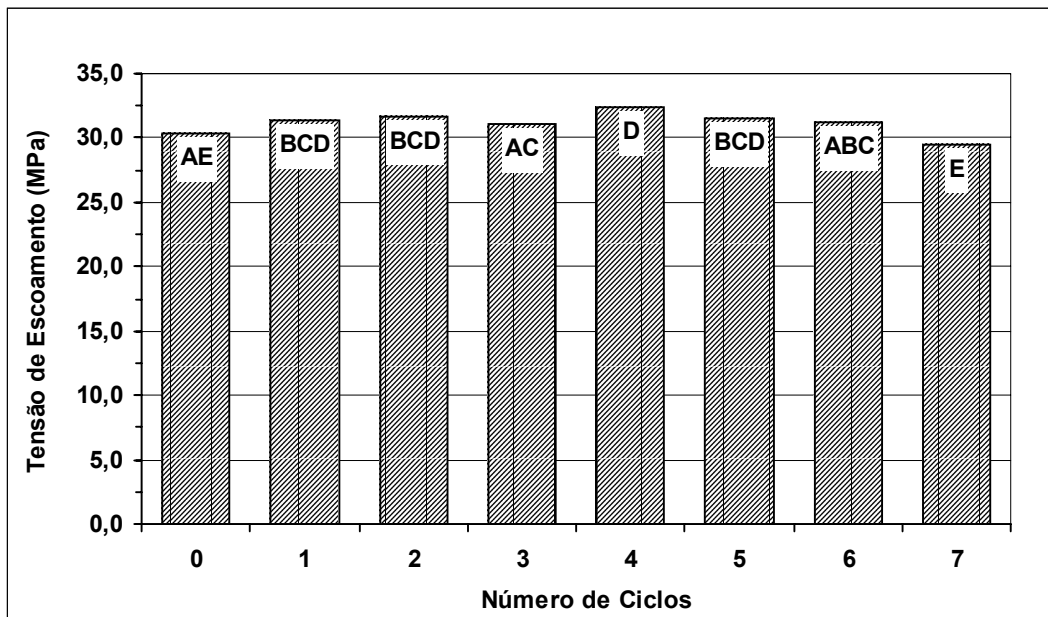


Figura 5.9 - Médias de tensão de escoamento do PP submetido a 7 ciclos de extrusão

Análise da fig. 5.10 para a variação dos valores do módulo elástico no decorrer dos ciclos mostra que o comportamento foi bastante similar ao de tensão de escoamento, ou seja, houve uma tendência de aumento até o ciclo 4 e depois houve uma queda, que deve ter ocorrido devido ao pequeno aumento da cristalinidade que ocorre como consequência da leve redução do peso molecular do PP.

La Mantia (1999) avaliou a influência da extrusão sobre as propriedades de alguns polímeros incluindo o PP e verificou para este polímero que até o ciclo 4 ocorre também um aumento do módulo elástico atribuído a um aumento da cristalinidade no PP.

Os valores encontrados para o módulo foram maior que os encontrados na literatura para o PP, em torno de 1200-1300 MPa (Ismail *et al.*, 2001 e La Mantia 1999). Isto pode ser explicado pelo fato do resfriamento do molde não ter sido ideal, pois foi feito com circulação de água, que pode ter aquecido pelo grande número de corpos de injeção e pequeno volume de água circulante no molde. Havendo maior tempo de resfriamento, é favorecida a formação de esferulitos maiores, estruturas altamente cristalinas e, portanto, de maior módulo.

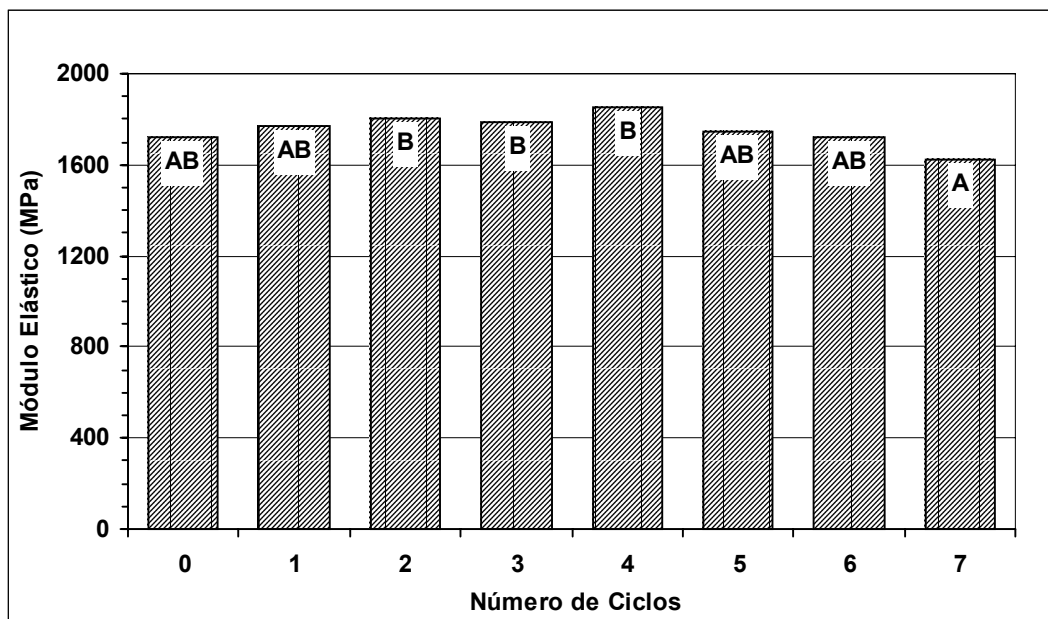


Figura 5.10 - Médias do módulo elástico do PP submetido a 7 ciclos de extrusão

CAPÍTULO VI

RESULTADOS E DISCUSSÃO II – BLENDA DE POLIPROPILENO E POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE

A blenda de PE e PP é muito freqüente na indústria de recuperação de plásticos, seja pela dificuldade de se separar estes dois plásticos de densidades próximas e menores que 1 g/cm³ ou simplesmente para diminuir custos. Embora haja uma inegável similaridade em natureza química destes dois plásticos, as propriedades mecânicas das blendas são normalmente pobres devido não só à incompatibilidade como também, na vida real das empresas recicladoras por exemplo, pela presença de outros materiais (Dintcheva et al, 2001) e devido a essas características, há dificuldades em se promover uma mistura adequada.

PP e polietileno de alta densidade (PEAD), por exemplo, são basicamente incompatíveis (Blom et al, 1995) e por isso, apesar da distribuição fina das fases, algumas propriedades tendem a se desviar da linearidade, como medido por Cho et al (1993) para a tenacidade. A adição de PP (maior que 10% em peso) em matrizes de PEAD causa uma diminuição considerável na resistência à tração (Zhang et al, 2002), devido à baixa adesão entre as fases, por isso, às vezes opta-se por utilizar compatibilizantes comerciais, que são incorporados às blendas em extrusoras para aumentar a adesão e conseqüentemente a transferência de tensões entre as fases (Kallel et al, 2003).

As misturas são normalmente investigadas por extrusão de blendas de polímeros virgens na qual se busca identificar qual a tolerância na incorporação de “contaminantes” nos plásticos de interesse (Hope et al, 1994) e pelo monitoramento de alguma propriedade crítica, normalmente associada com o desempenho mecânico.

Neste capítulo, será abordado o efeito da composição das blendas, composição e da temperatura de processamento (injeção), nas propriedades em tração e impacto. É importante salientar que a temperatura medida pelo termopar/termostato se refere à temperatura externa do canhão da injetora, que pode ser diferente da temperatura real da massa fundida, localizada no interior do canhão da injetora.

6.1 – PROPRIEDADES MECÂNICAS

6.1.1 – COMPORTAMENTO DAS BLENDS EM ENSAIOS DE TRAÇÃO

O comportamento tensão-deformação das várias blends injetadas em diferentes temperaturas está reproduzido nas figuras 6.1 a 6.5, classificadas por composição e nas figuras 6.6 a 6.9, classificadas por temperatura.

Na figura 6.1, para o PP puro é evidente a importância do controle rigoroso de temperatura de injeção nas propriedades mecânicas deste polímero. Neste caso, a deformação na ruptura diminui de 650% para menos de 10% quando a temperatura alcança 190 e 200°C, evidenciando a degradação do PP.

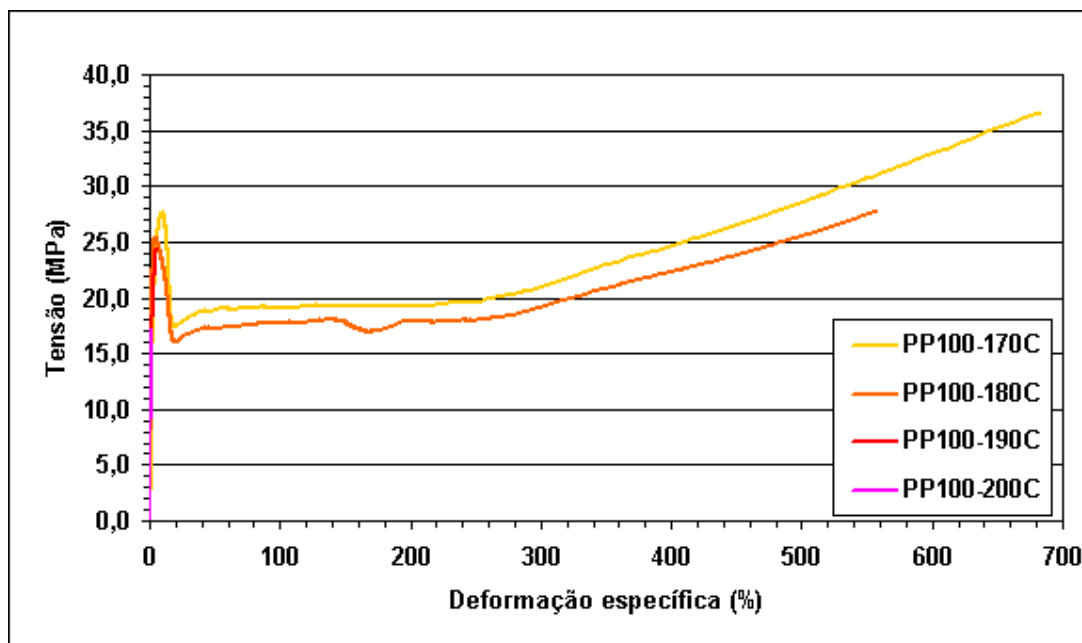


Figura 6.1 – Curvas típicas tensão-deformação para o PP (100%) em diferentes temperaturas de injeção

A figura 6.2 também indica uma temperatura ótima de injeção para a blenda que, devido ao elevado teor de PP, muito se assemelha ao comportamento mostrado na figura 6.1 para o PP puro. Pode-se notar, no entanto, que os 25% de PEBD adicionado já resultam em um severo impacto na deformação máxima.

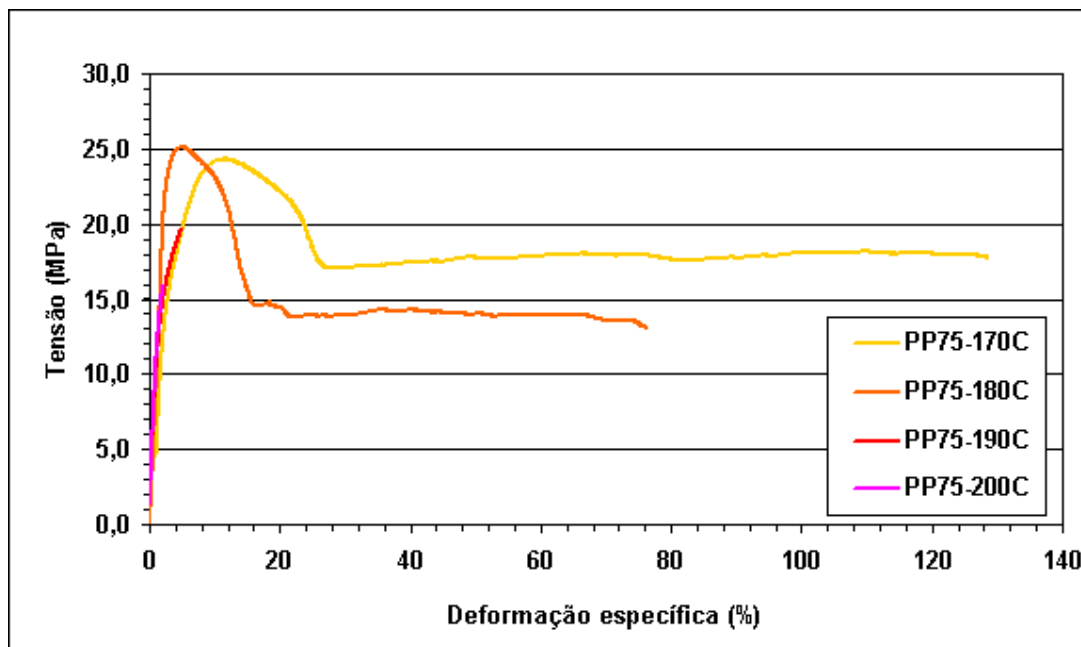


Figura 6.2 – Curvas típicas tensão-deformação para a blenda PP/PEBD (75/25) em diferentes temperaturas de injeção

Tai et al (2000) mostra um perfil de curva tensão deformação semelhante ao da figura 6.2 (para as temperaturas de 170 e 180°C) para blendas PP/PEBD (80/20). Este autor, no entanto, mostra um módulo elástico e tensão de escoamento de 1776 MPa e 28 MPa para o PP puro, e de 1353 MPa e 23 MPa para a blenda. Torna-se difícil uma comparação direta, pois os materiais iniciais são distintos e não foi informada a temperatura de processamento.

A figura 6.3, onde há 50% de cada constituinte, mostra um comportamento bastante distinto dos anteriores. Não ocorre escoamento em nenhuma faixa de temperatura e a deformação na ruptura e a resistência à tração são baixas para todas as temperaturas.

Surpreendentemente, a figura 6.4 com apenas 25% de PP mostra uma recuperação de escoamento e elevada deformação para as temperaturas mais baixas enquanto as temperaturas mais altas mantêm uma baixa deformação.

Na figura 6.5, para o PEBD puro, só constam as temperaturas de 180 e 190°C pois não foi possível com a injetora utilizada moldar corpos-de-prova nas outras temperaturas. Para a curva a 180°C, nota-se que a deformação máxima atingiu 83%, enquanto na temperatura de 190°C já há comprometimento das propriedades do PEBD e com isto houve uma redução severa de alongamento na ruptura para menos de 30%. Pelo exposto, é esperado que os dados

a 190°C e 200°C estejam comprometidos (degradação do PEBD e do PP) e, portanto não serão comentados em detalhes nesta seção.

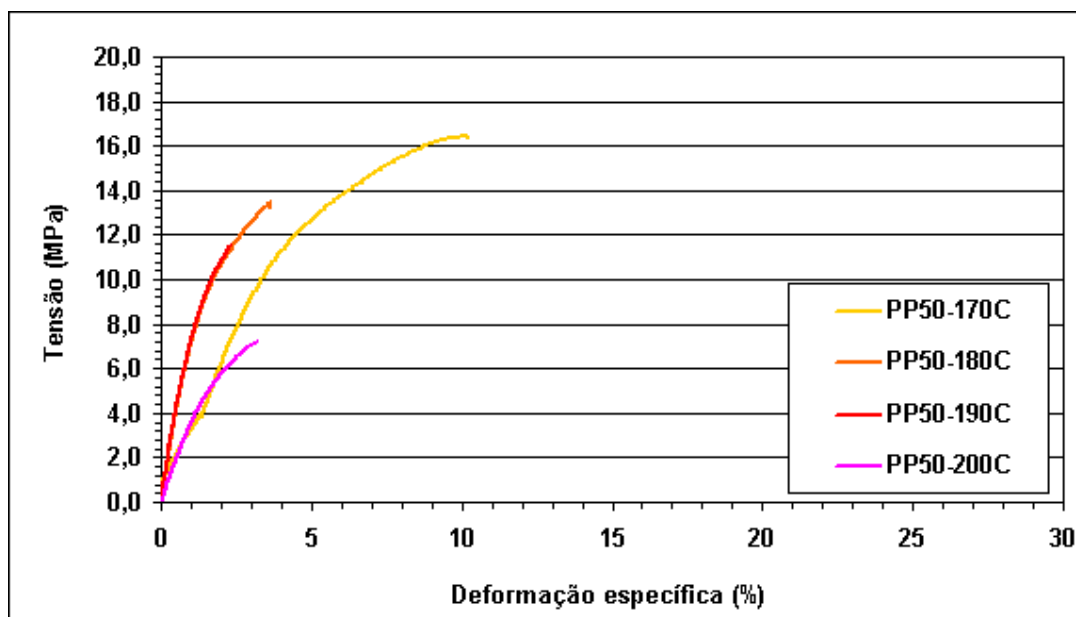


Figura 6.3 – Curvas típicas tensão-deformação para a blenda PP/PEBD (50/50) em diferentes temperaturas de injeção

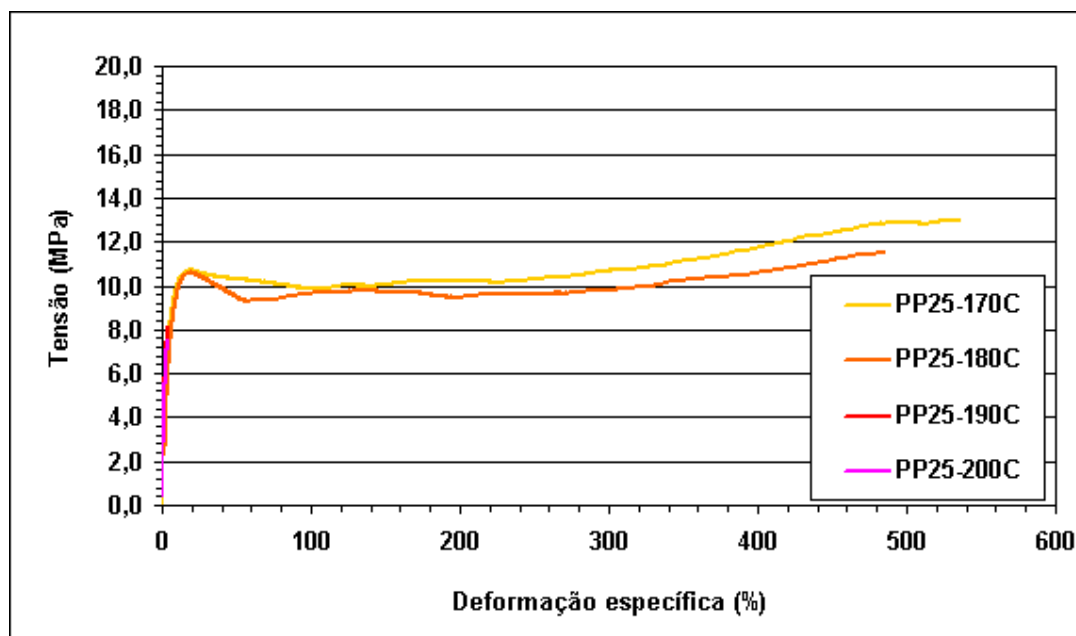


Figura 6.4 – Curvas típicas tensão-deformação para a blenda PP/PEBD (25/75) em diferentes temperaturas de injeção

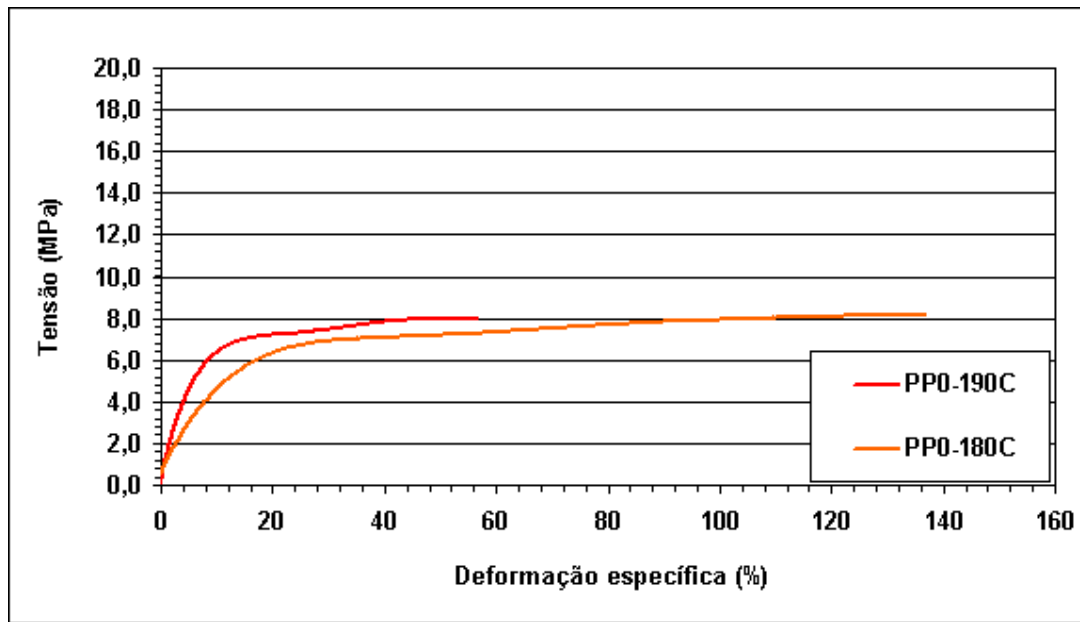


Figura 6.5 – Curvas típicas tensão-deformação para o PEBD (100%) em diferentes temperaturas de injeção

As figuras 6.6 a 6.9 permitem uma fácil visualização do comportamento de blendas de diferentes composições para uma determinada temperatura. Em combinação com as figuras anteriores (figura 6.1 a 6.5), pode-se sumarizar o comportamento da seguinte maneira:

- a) A blenda estudada não apresentou um comportamento global da curva tensão-deformação adequado a blendas compatíveis com a lei das misturas para todas as composições, especialmente no que se refere a escoamento e alongamento na ruptura.
- b) Para uma determinada temperatura, os comportamentos podem ser bastante distintos dependendo da composição;
- c) Menos óbvio que o anterior, para uma determinada composição, os comportamentos podem ser bastante distintos dependendo da temperatura;
- d) A temperatura de 170°C (no caso deste trabalho, havia apenas uma zona de leitura) se mostrou a mais adequada, do ponto de vista do comportamento global da curva tensão-deformação, para a manutenção das propriedades do PP;
- e) A deformação máxima decresce com o aumento da temperatura (e.g. é sempre menor para as temperaturas de 190 e 200°C);

- f) Nenhuma blenda mostra escoamento nas temperaturas de 200 e 190°C. De fato, as temperaturas de 200 e 190°C apresentam resposta tensão-deformação bastante distintas das temperaturas mais baixas (exceto para PP/PEBD 50/50);
- g) A blenda com PP/PEBD (50/50) não mostra escoamento em nenhuma temperatura;
- h) A blenda com PP/PEBD (25/75) mostra escoamento apenas nas temperaturas de 170 e 180°C;
- i) As figuras 6.6 e 6.7 indicam que a adição de 25% de PEBD no PP causa uma sensível mudança na sua ductilidade. Nas figuras 6.8 e 6.9 esta mudança não é tão evidente pois as propriedades do PP já estão bastante degradadas;
- j) A adição de 25% de PP ao PEBD causa também uma sensível mudança no comportamento tensão-deformação (figura 6.7) desde que o PP não esteja degradado (comparar com a figura 6.8). Há um aumento de módulo elástico e tensão de escoamento (figura 6.7), assim como comentado por Bertin e Robin (2002);
- k) No que se refere ao alongamento na ruptura, a lei das misturas não se aplica (ver as figuras 6.6 a 6.9) e há indícios claros de incompatibilidade e de que se deve tomar um cuidado ainda maior com a temperatura quando se trata de blendas.

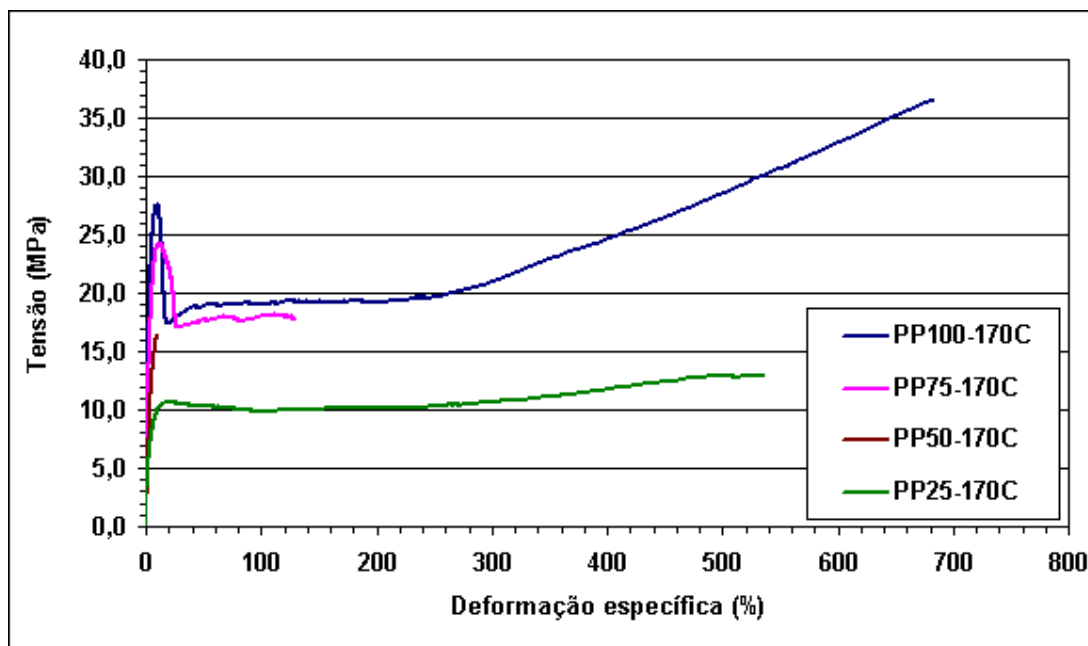


Figura 6.6 – Curvas típicas tensão-deformação para os diferentes materiais injetadas a 170°C

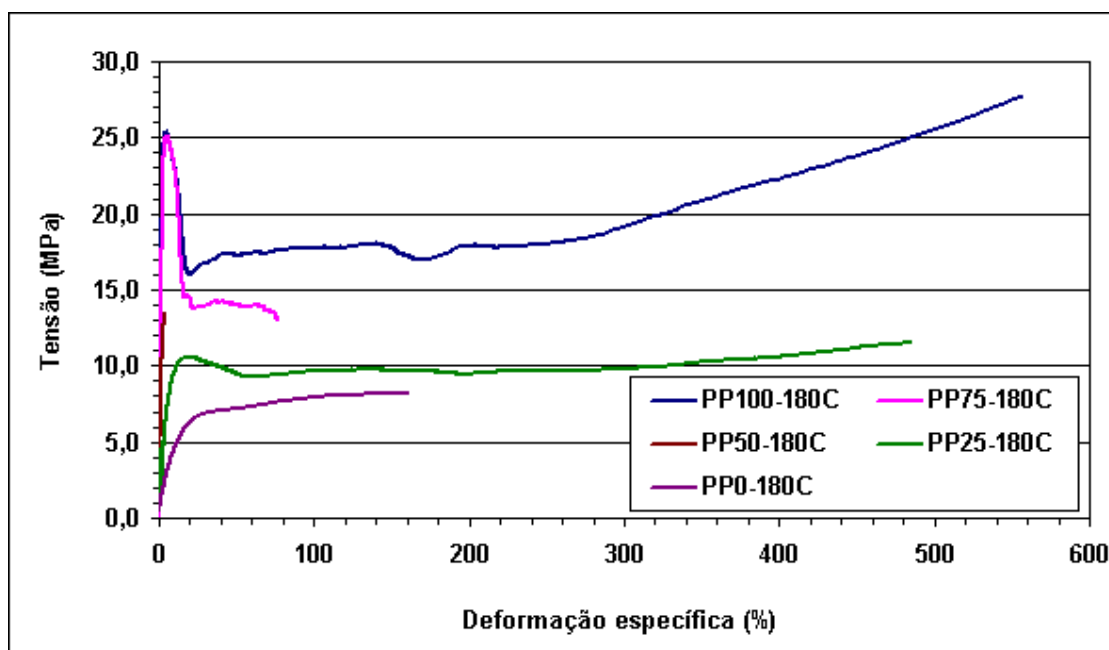


Figura 6.7 – Curvas típicas tensão-deformação para os diferentes materiais injetadas a 180°C

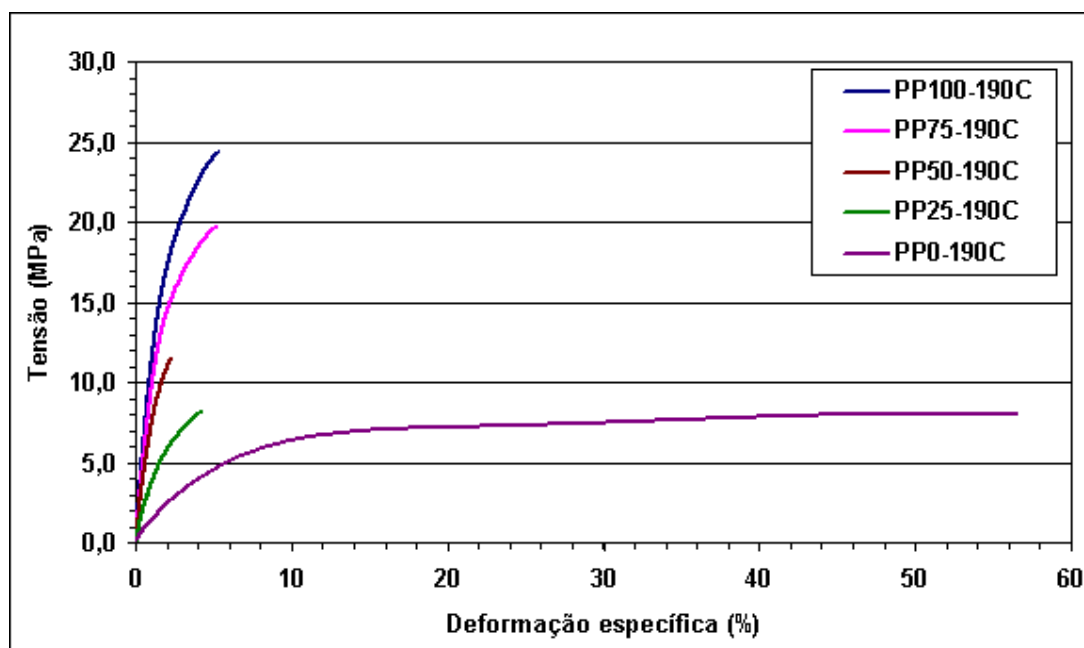


Figura 6.8 – Curvas típicas tensão-deformação para os diferentes materiais injetadas a 190°C

Polietileno de baixa densidade e polipropileno são incompatíveis, conforme já foi comentado por vários autores (Teh et al 1994; Bertin e Robin, 2002) através de estudos de microscopia e análises calorimétricas. Em blendas ricas em PEBD, ocorre uma dispersão heterogênea de PP na matriz contínua de PEBD, ocasionando a presença de duas fases no

fundido. Há uma baixa resistência à adesão interfacial entre as fases, ocasionando uma queda nas propriedades mecânicas ligadas à morfologia da blenda (e.g. resistência ao impacto, alongamento na ruptura e temperatura de transição dúctil-frágil). Nestes casos, devido à imiscibilidade (Shanks et al, 2000), a lei das misturas não se aplica e normalmente lança-se mão de um subterfúgio, a adição de compatibilizantes variados (Yang et al, 2003b; Radonjic e Gubeljac, 2002; Andreopoulos et al, 1999; Vaccaro et al, 1997). No estudo relatado neste trabalho não foram incorporados compatibilizantes, pois os mesmos não são empregados comercialmente nas recicladoras do Paraná.

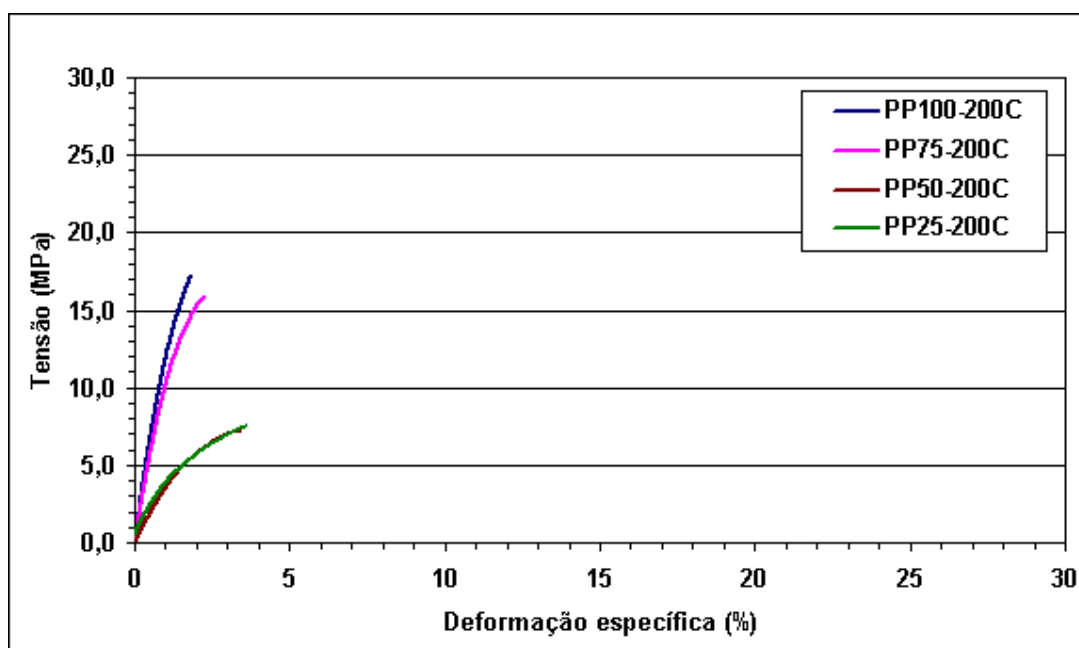


Figura 6.9 – Curvas típicas tensão-deformação para os diferentes materiais injetados a 200°C

A tabela 6.1 compila os dados obtidos em ensaios de pelo menos 10 corpos-de-prova para cada média (e desvio padrão) de tensão de escoamento e módulo elástico para as diferentes blendas avaliadas.

Os valores para o PEBD puro (100%) mostrados na tabela 6.1 (para temperatura de 180°C) estão bem próximos aos valores reportados por Albano et al (2003), módulo elástico de 147 MPa, tensão de escoamento de 9 MPa e alongamento na ruptura de 83,0%.

Bertin e Robin (2002) estudaram blendas de PEBD/PP (90/10), o que na figura 6.7 equivaleria a um comportamento intermediário entre as curvas de cores roxa e verde. Foram reportados os valores de 226 MPa, 9,6 MPa, 10,5 MPa e 302% para o módulo elástico, tensão

de escoamento, resistência à tração e alongamento na ruptura, respectivamente. Estes valores estão na faixa esperada de acordo com os dados da tabela 6.1 para a temperatura de injeção de 180°C.

Tabela 6.1– Influência da composição e do processamento das blendas nas propriedades em tração

Temperatura de injeção (°C)	Composição (%)		Tensão de escoamento (MPa)		Modulo elástico (MPa)	
	PP	PE	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
170	100	0	24,8	0,9	1327	187
	75	25	22,4	0,9	1143	109
	50	50	16,7	0,8	731	95
	25	75	11,5	0,8	436	43
	0	100	Injeção imprópria			
180	100	0	25,1	0,8	1304	172
	75	25	22,8	1,1	1149	137
	50	50	13,8	0,8	845	141
	25	75	11,4	0,6	435	54
	0	100	8,2	0,3	157	24
190	100	0	23,4	1,3	1240	101
	75	25	19,6	1,5	1085	153
	50	50	10,9	2,4	932	184
	25	75	7,9	0,6	404	53
	0	100	7,9	0,3	191	32
200	100	0	16,9	1,1	1452	258
	75	25	14,2	2,3	1209	133
	50	50	7,5	0,7	403	36
	25	75	Injeção imprópria			
	0	100	Injeção imprópria			

As figuras 6.10 a 6.12 mostram a evolução da tensão de escoamento, de acordo com a tabela 6.1 juntamente com os resultados das análises estatísticas. As figuras 6.13 a 6.15 mostram o mesmo para o módulo elástico.

A figura 6.10 mostra uma variação linear da tensão de escoamento com a composição, com um elevado coeficiente de correlação linear (0,95 e 0,98) para as temperaturas de 170 e 180°C. Ou seja, com relação à tensão de escoamento a blenda estudada apresentou um

comportamento compatível com a lei das misturas, que significa que o comportamento desta propriedade é basicamente dependente da composição da blenda.

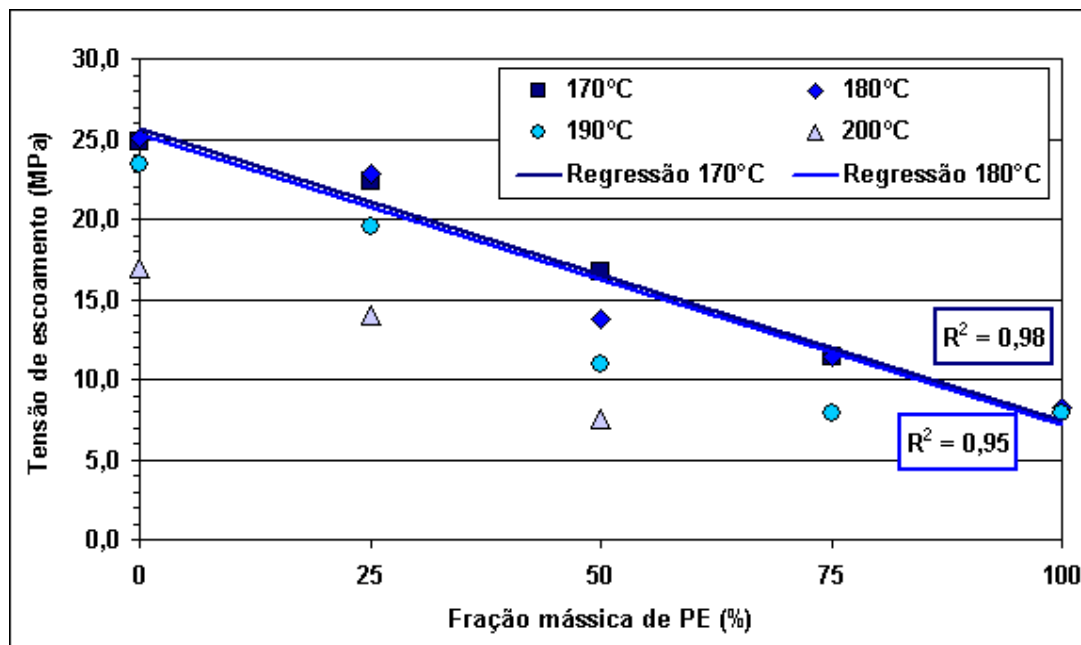


Figura 6.10 – Resistência à tração média em função da composição da blenda

A figura 6.11 mostra que as temperaturas de injeção de 170 e 180°C causam um efeito equivalente na tensão de escoamento e para todas as composições originam os maiores valores. A composição 50/50, no entanto, começa a se destacar das outras em comportamento e nesta a temperatura de 180 não mais parece apropriada.

É interessante também notar na figura 6.11 que uma variação de temperatura de processamento do PP puro em apenas 10°C (de 180 para 190°C) pode significar uma redução de tensão de escoamento estatisticamente equivalente ao que seria atingida com a inclusão de 25% de PEBD na blenda.

Como seria de se esperar, assim como os polímeros puros têm uma temperatura de injeção ótima (para maximizar uma determinada propriedade) cada composição de blenda apresenta suas particularidades (ver figura 6.12), conforme apresentado abaixo. Considerando-se apenas a tensão de escoamento:

- PP puro: 170°C e 180°C são equivalentes;
- PP/PEBD 75/25: 170°C e 180°C são equivalentes;

- c) PP/PEBD 50/50: 170°C;
- d) PP/PEBD 25/75: 170°C e 180°C são equivalentes;
- e) PEBD puro: 180°C e 190°C são equivalentes.

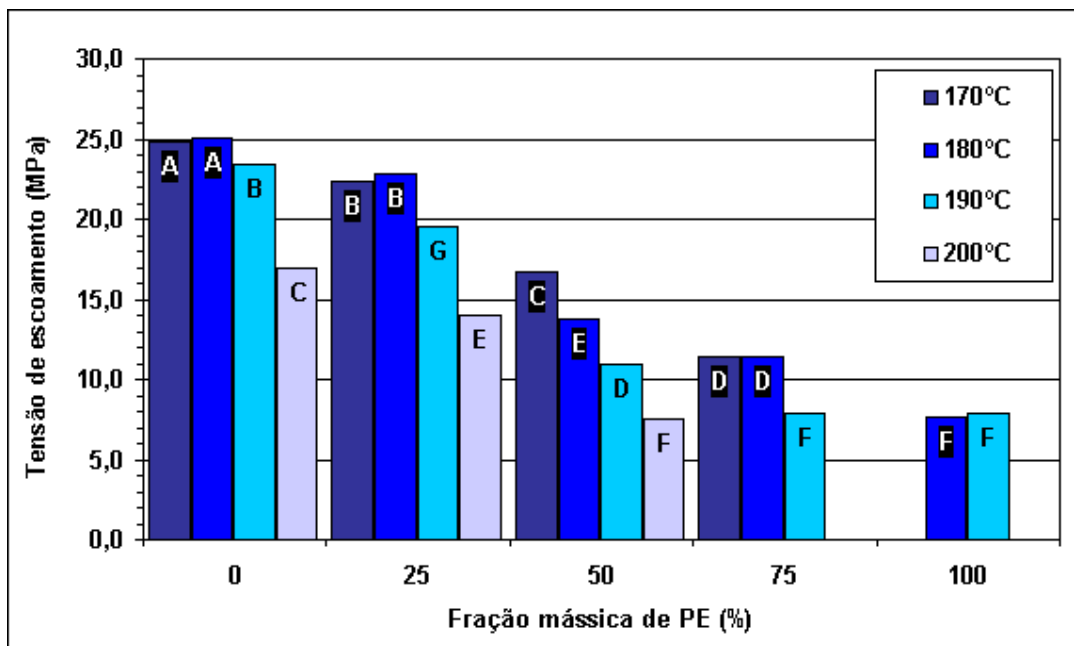


Figura 6.11 – Gráfico de colunas da variação da tensão de escoamento média em função da composição da blenda e análise de diferenças significativas

A variação do módulo elástico das blendas em linhas gerais seguiu o mesmo comportamento descrito acima para a tensão de escoamento, a saber, o módulo variou linearmente com a composição mássica da blenda e um elevado coeficiente de correlação linear (ambos 0,98, figura 6.13) foi obtido para as temperaturas de 170 e 180°C. Ou seja, também com relação ao módulo elástico, a blenda estudada apresentou um comportamento compatível com a lei das misturas.

Análise da figura 6.14 indica que caso o processamento não ocorra em temperatura adequada (190 ao invés de 180°C), pode-se prejudicar o módulo do PP puro de maneira equivalente ao causado pela mistura de 25% de PEBD. Ainda, considerando-se apenas o módulo elástico, a análise estatística (figura 6.14) pode sumarizar o comportamento das blendas da seguinte maneira:

- a) PP puro: 170°C, 180°C e 200°C são equivalentes;

- b) PP/PEBD 75/25: 170°C, 180°C, 190°C e 200°C são equivalentes;
- c) PP/PEBD 50/50: 180°C e 190°C são equivalentes;
- d) PP/PEBD 25/75: 170°C, 180°C e 190°C são equivalentes;
- e) PEBD puro: 180°C e 190°C são equivalentes.

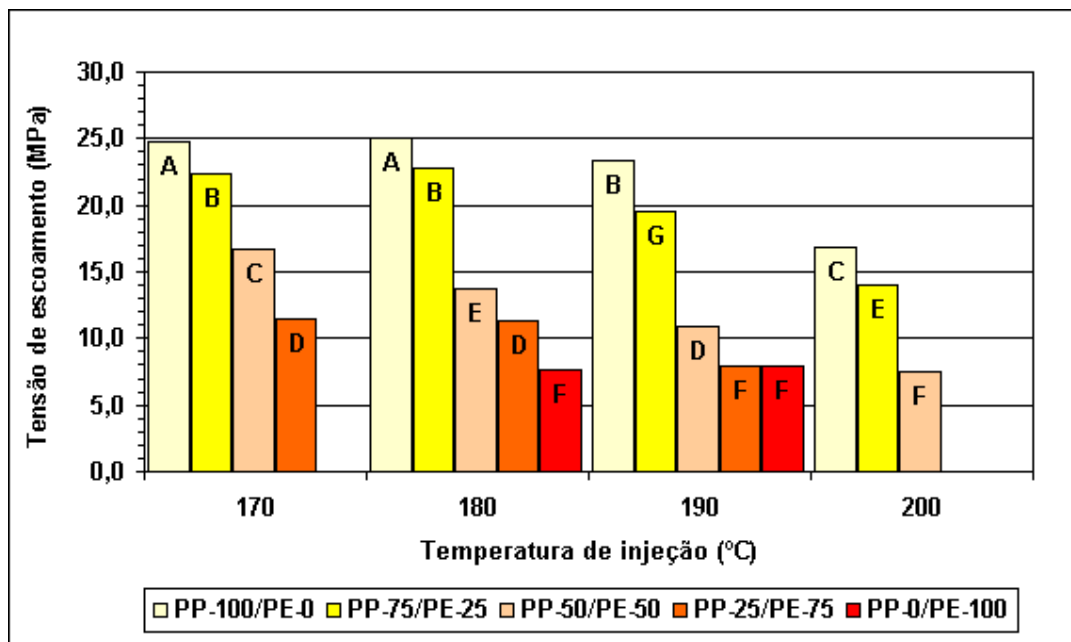


Figura 6.12 – Gráfico de colunas da variação da resistência à tração média em função da temperatura de injeção da blenda e análise de diferenças significativas

Como se pode ver na figura 6.14, o aumento de temperatura (na faixa de 170 a 190°C) causa uma leve diminuição (não estatisticamente significante) na média dos módulos do PP puro, não afeta o PP/PEBD (75/25), aumenta para o PP/PEBD (50/50) e novamente não altera para o PP/PEBD (25/75).

As variações mais inusitadas entre as propriedades estudadas ocorreu no alongamento na ruptura, conforme pode ser verificado na tabela 6.2 e nos gráficos 6.16 e 6.17. Não foi possível neste caso a previsão de propriedades por uma variação monotônica característica da lei das misturas. De fato, a variação mais se assemelhou a uma superfície parabólica assimétrica de vértice mínimo correspondente à composição PP/PEBD (50/50).

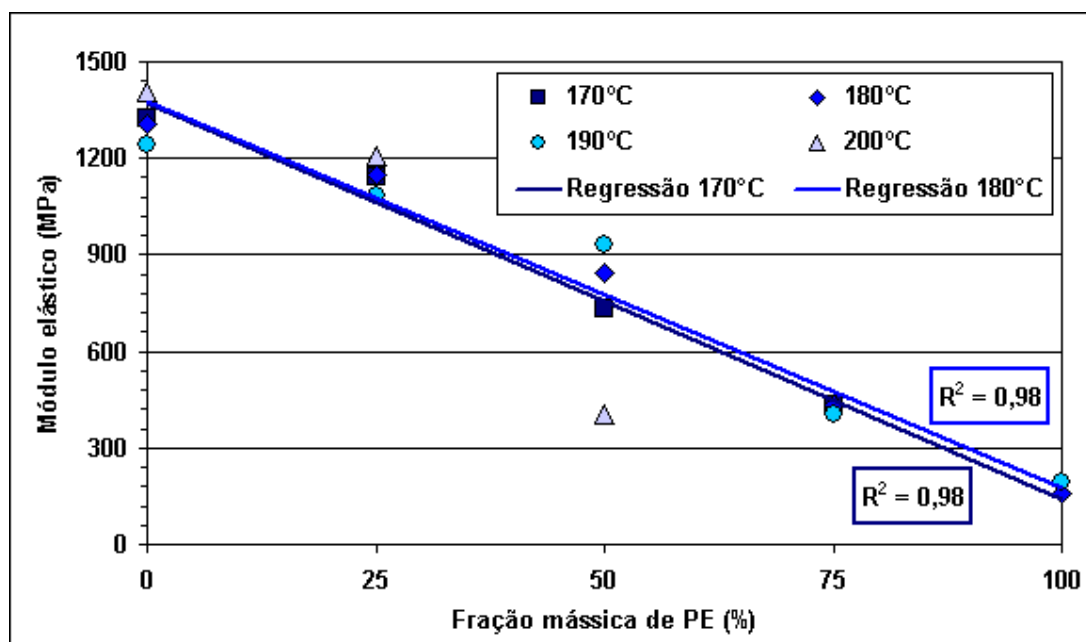


Figura 6.13 – Módulo elástico médio em função da composição da blenda

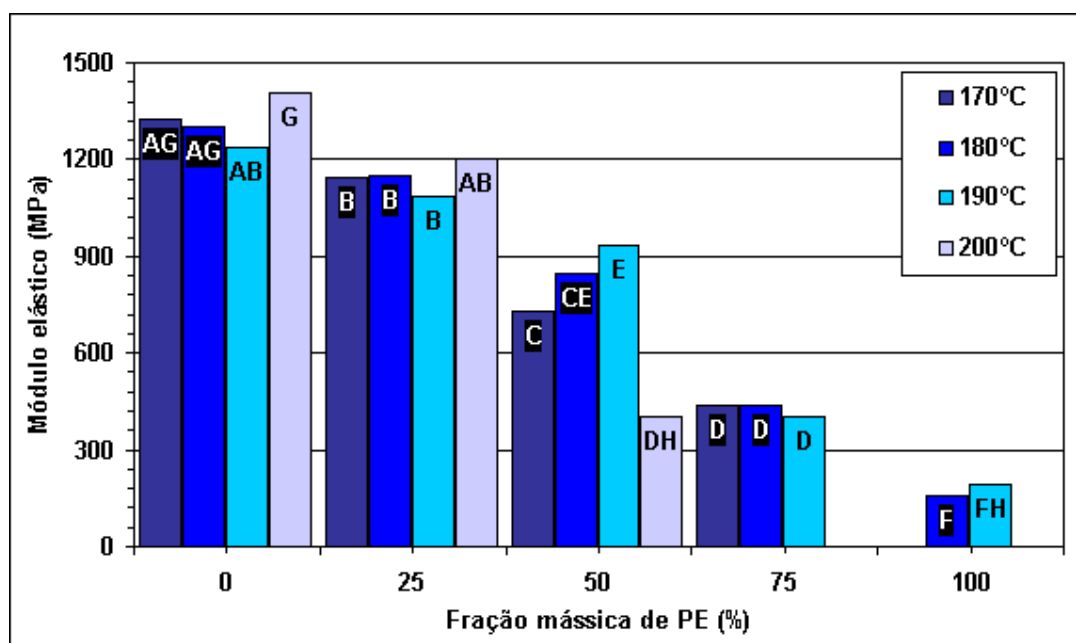


Figura 6.14 – Gráfico de colunas da variação do módulo elástico médio em função da composição da blenda e análise de diferenças significativas

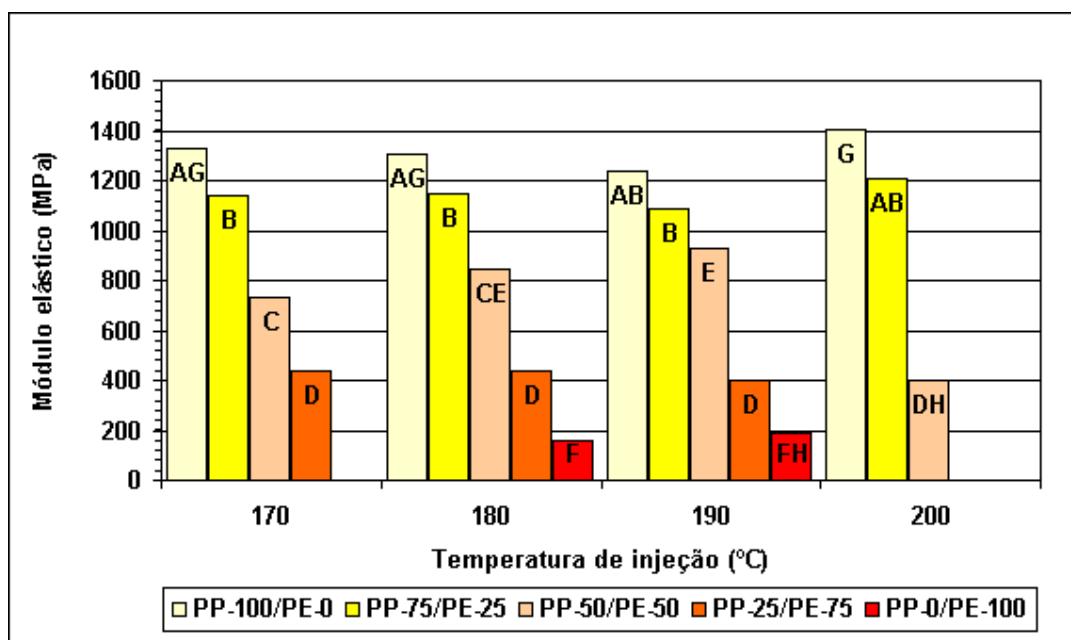


Figura 6.15 – Gráfico de colunas da variação do módulo elástico médio em função da temperatura de injeção da blenda e análise de diferenças significativas

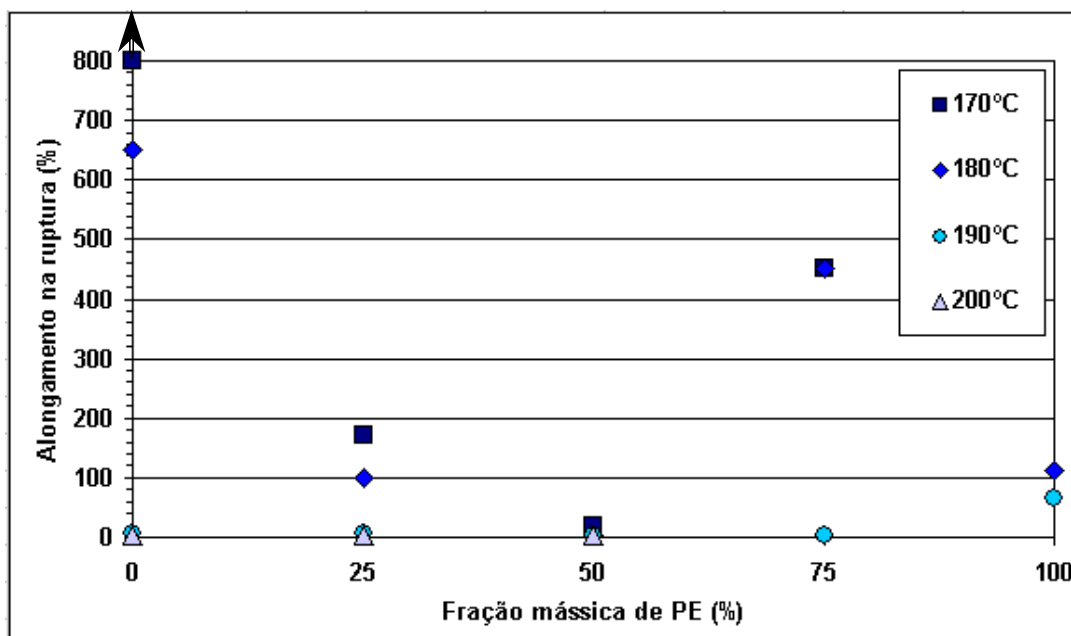


Figura 6.16 – Variação do alongamento na ruptura em função da temperatura de injeção da blenda

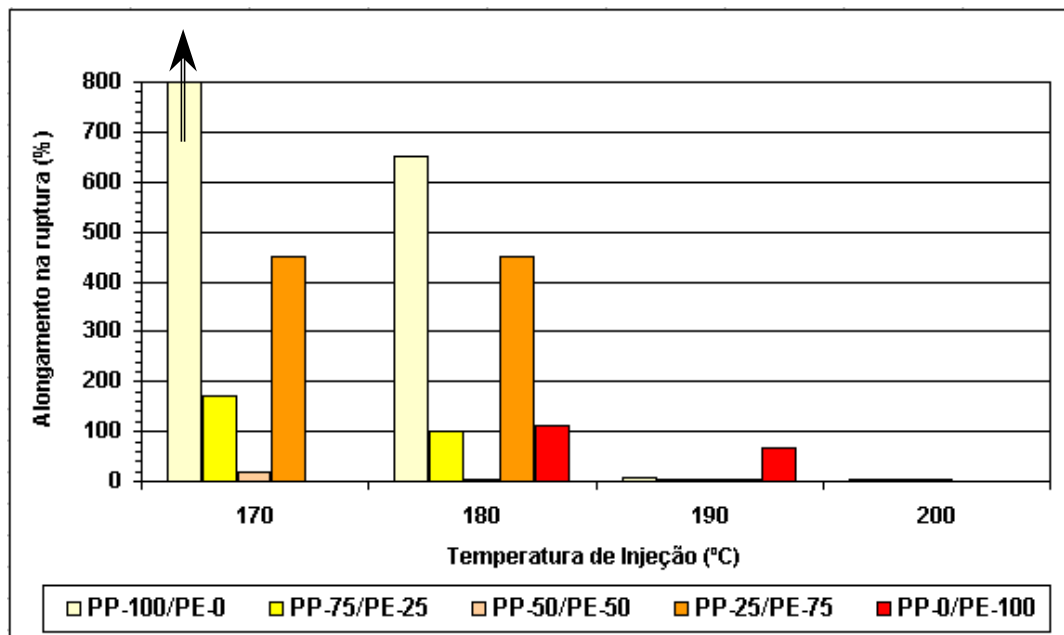


Figura 6.17 – Gráfico de colunas da variação do alongamento na ruptura médio em função da temperatura de injeção da blenda

Sobre este tópico, há citações contraditórias na literatura, relatadas abaixo:

- a) Kolarik (1996) utilizando previsões teóricas e comparando com dados da literatura encontrou que o módulo e o limite superior (teórico) da resistência ao escoamento são funções monotônicas da composição da blenda dentro do intervalo delimitado pelos valores caracterizando os componentes. Já o limite inferior de resistência passou por um mínimo (próximo a 50/50 de composição) relacionado à soma mínima dos parâmetros de continuidade dos constituintes;
- b) Liang et al (1997) relatou um aumento da resistência à tração e do módulo elástico com o teor de PP que aproximadamente seguiam uma lei das misturas logarítmicas. A tensão de escoamento aumenta, de forma irregular com o teor de PP, enquanto o alongamento na ruptura passa por um mínimo para PP a 80%. O mesmo autor mostra um comportamento para outro PP, de mais baixo índice de fluidez, bastante distinto no que se refere ao alongamento na ruptura, com dois pontos de mínimo, um a PP 20% e outro a PP 100%;
- c) Tselios et al (1998) encontrou resistência à tração e alongamento na ruptura mínimos para PP/PEBD (25/75);

d) Yang *et al.* (2003a) encontrou uma variação monotônica do módulo elástico e da tensão de escoamento com a composição da blenda. O alongamento na ruptura e a resistência à tração, no entanto, atingiram um máximo para PP entre 30-50%. O modo de falha variou de dúctil a frágil com o aumento do teor de PP na faixa de 30 a 50%.

Tabela 6.2 – Influência da composição e do processamento das blends no alongamento na ruptura

Temperatura de injeção (°C)	Composição (%)		Alongamento na ruptura (%)	
	PP	PE	Média	Desvio padrão
170	100	0	> 800	----
	75	25	170	7,1
	50	50	17,7	2,2
	25	75	400-512	59,4
	0	100	Injeção imprópria	
180	100	0	600-700	----
	75	25	100	----
	50	50	3,7	0,7
	25	75	400-529	23,1
	0	100	111	13
190	100	0	5,7	1,9
	75	25	4,9	1,7
	50	50	2,1	0,9
	25	75	4,1	0,9
	0	100	66	24,1
200	100	0	1,9	0,4
	75	25	1,9	0,6
	50	50	3,7	0,8
	25	75	Injeção imprópria	
	0	100	Injeção imprópria	

O comportamento encontrado neste trabalho combina alguns aspectos dos relatos de diferentes autores. Houve uma variação monotônica do módulo elástico e da tensão de escoamento com a composição da blenda, com um limite inferior de alongamento na ruptura ocorrendo em 50% de PP.

Pode-se dizer que, de acordo com os resultados mostrados nesta seção, uma adição de até 25% de PEBD no PP, mesmo quando processado em temperatura adequada, causa uma diminuição estatisticamente significativa da tensão de escoamento, do módulo elástico e do alongamento na ruptura e portanto, para uma substituição parcial de PP por PEBD sem ônus à tensão de escoamento e ao módulo elástico, uma fração menor de PEBD deve ser incorporado, algo em torno de 10 a 15% (utilizando as relações lineares das figuras 6.10 e 6.13).

A explicação para este comportamento é indubitavelmente a incompatibilidade destas blendas e as diferentes morfologias (microestruturas) que estes materiais assumem quando misturados. Conforme explorado por Tselios et al (1998), em elevados teores de PEBD (75%), domínios de PP esférico de tamanho constante (aproximadamente 25 μm) estão presentes, e os dois polímeros aparentam ser mutuamente insolúveis, com fases claramente discerníveis, sendo a fase contínua que circunda o PP composta de PEBD. Para a blenda PEBD (50%) a fase dispersa ainda é o PP e a fase contínua o PEBD, porém o contorno das fases é de mais fácil discernimento, contando ainda com a presença de alguns glóbulos. Em blendas de PEBD (25%) há uma grande concentração de domínios esféricos de 2,5-5 μm em diâmetro, atribuídos ao PP, dispersos em uma matriz contínua (predominantemente de PP). Estes domínios consistem de pequenas partículas de 0,5 μm que são atribuídas ao PEBD.

As razões apresentadas por Tselios et al (1998) para o comportamento das blendas, poderia ser comprovadas por análises de microscopia e medidas de índice de cristalinidade, que não pertenciam ao escopo original deste trabalho e por essa razão não foram investigadas.

6.1.2 – COMPORTAMENTO DAS BLENDS EM ENSAIOS DE IMPACTO

A tabela 6.3 mostra os resultados obtidos nos ensaios de impacto para as diferentes blendas processadas nas temperaturas de 170 a 200°C, que serão discutidos nos parágrafos seguintes. Os dados da tabela 6.3 também foram mostrado na forma de gráficos (Figuras 6.18 e 6.19) para uma mais fácil visualização dos resultados.

O polietileno puro injetado a 170°C não foi considerado adequado para os ensaios, pois apresentou defeitos de injeção relacionados à baixa temperatura e à baixa pressão que pode ser alcançada com a injetora utilizada. Para as outras temperaturas de injeção o PE não fraturou, mesmo para o ensaio com o martelo de 4 J.

Tabela 6.3 – Influência da composição e do processamento das blendas na resistência ao impacto

Temperatura de injeção (°C)	Composição (%)		Energia (J)		Resistência ao impacto (J/m) ASTM D256	Resistência ao impacto (kJ/m ²) - ISO 179-2
	PP	PE	Média	Desvio Padrão		
170	100	0	0,12	0,01	12,2	3,1
	75	25	0,26	0,10	26,1	6,5
	50	50	0,42	0,08	41,7	10,4
	25	75	> 4,0	-----	Quebra parcial	
	0	100	-----	-----	Injeção imprópria	
180	100	0	0,10	0,01	10,3	2,6
	75	25	0,26	0,10	25,8	6,5
	50	50	0,37	0,06	37,3	9,3
	25	75	> 4,0	-----	Quebra parcial	
	0	100	> 4,0	-----	Não quebrou	
190	100	0	0,09	0,01	8,5	2,1
	75	25	0,25	0,09	25,2	6,3
	50	50	0,28	0,06	28,0	7,0
	25	75	> 4,0	-----	Quebra parcial	
	0	100	> 4,0	-----	Não quebrou	
200	100	0	0,05	0,01	4,5	1,1
	75	25	0,16	0,11	16,3	4,1
	50	50	0,29	0,07	28,5	7,1
	25	75	> 4,0	-----	Quebra parcial	
	0	100	-----	-----	Não quebrou	

Quando o PP é misturado ao PE puro, há uma redução significativa (ver Yang et al, 2003b) da resistência ao impacto da blenda, caracterizada pela fratura parcial do corpo de prova. Aumento posterior do teor de PP continua reduzindo a resistência até alcançar um valor em torno de 10 J/m para o PP puro. De fato, o modo de falha passa de dúctil a quebradiça na faixa de composição de 25 a 50% de PP e isso ocorre pois há uma baixa adesão interfacial entre as fases e com isso há uma transferência de tensões ineficiente entre as mesmas. O comportamento descrito acima foi notado para todas as temperaturas analisadas, ou seja, quanto maior o teor de PP, menor a resistência ao impacto (Figura 6.17), em concordância com o que foi relatado por Tselios (1998).

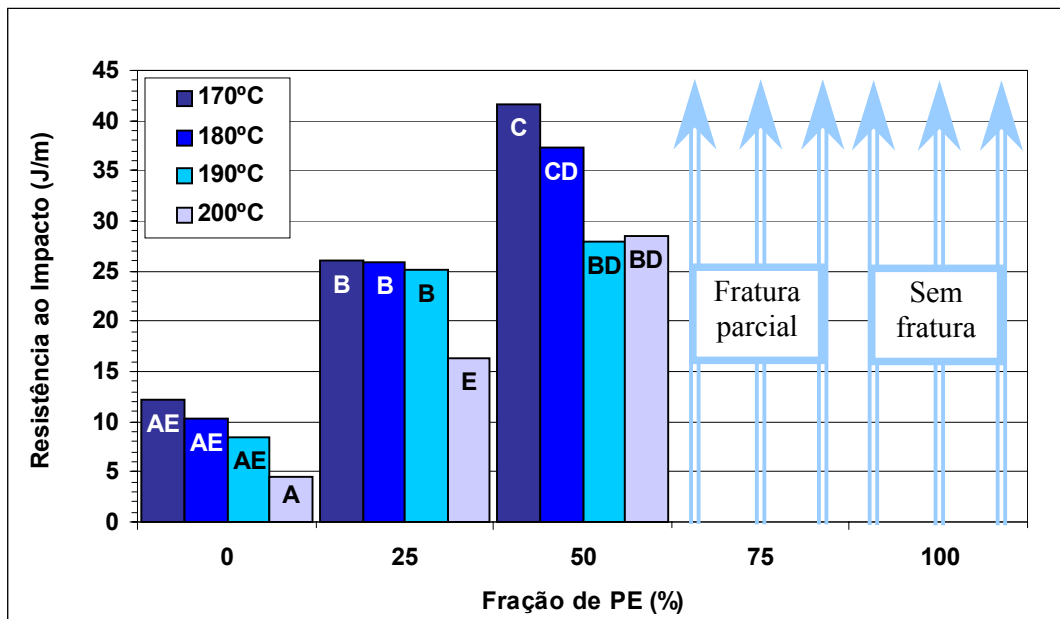


Figura 6.18 – Gráfico de colunas da variação da resistência ao impacto média em função da composição da blenda e análise de diferenças significativas

Para o PP, há uma tendência à degradação com o aumento da temperatura de injeção de 170 a 190, embora estas possam ser consideradas estatisticamente similares. A temperatura de 200°C começa a se destacar das outras e, portanto começa a se mostrar não adequada em termos de resistência ao impacto. As mesmas tendências descritas para o PP puro se repetem para as blendas, no entanto, as temperaturas de 170 e 180 parecem sempre ser mais adequadas ao processamento até a faixa de 50% PP e 50% PE.

Do ponto de vista do PP, pode-se dizer que a adição de PEBD melhora as propriedades em impacto do PP (Wang, 1996), embora traga consigo redução de resistência à tração e módulo elástico, como foi mostrado na seção anterior. O único meio de se tentar alcançar um aumento simultâneo em impacto sem que haja detrimento em tração parece ser com a utilização de compatibilizantes. Hope et al (1994), por exemplo, citam que a utilização de um pequeno teor (2%) de um compatibilizante comercial (copolímero randômico EP ou mesmo VLDPE) em uma blenda PEBD/PP recupera totalmente as características em impacto do PEBD. Yang et al (2003b) também relataram que a adição de compatibilizante (copolímero bloco EP) melhora a ductilidade de blendas PEBD/PP pelo aumento da adesão interfacial sem que haja perda em módulo elástico, especialmente para blendas com elevado teor de PP.

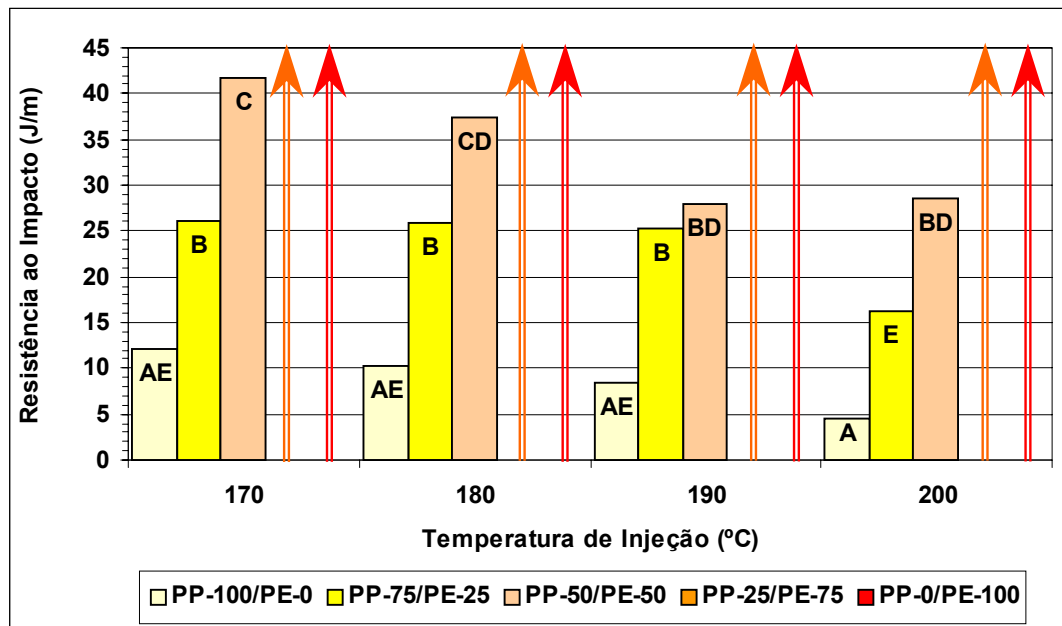


Figura 6.19 – Gráfico de colunas da variação da resistência ao impacto média em função da temperatura de injeção da blenda e análise de diferenças significativas

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES

O estudo realizado neste trabalho refere-se a utilização do polipropileno através de rotas distintas de reaproveitamento, a reciclagem e a mistura. Os resultados alcançados para as duas rotas foram detalhadamente explorados no decorrer destes capítulos e uma descrição das conclusões será apresentada a seguir:

1) Dentre os resultados apresentados para a reciclagem do polipropileno, talvez o mais significativo foi a comprovação de que o mesmo pode ser utilizado sem detrimento das suas propriedades mecânicas e de resistência térmica até pelo menos 3 ciclos de extrusão. Assim, é possível a utilização deste material reciclado para produção de produtos com qualidade suficiente para competir com outros produtos oriundos de PP virgem, tornando sua reciclagem economicamente vantajosa e segura em termos de qualidade.

2) Os resultados de índice de fluidez, índice de cristalinidade e temperatura de fusão apontaram um início de degradação para os ciclos 4 e 7, que está de acordo com a leve tendência de diminuição da tensão de escoamento e do módulo elástico para o polipropileno reprocessado.

3) O alongamento na ruptura, entretanto, teve seus valores severamente alterados quando se compara o PP virgem e o reprocessado no sétimo ciclo, com uma queda de 800% a 18%. Com isto verifica-se que ao se reciclar o PP, há uma grande variação na sua ductilidade, e com isso o número máximo de ciclos que o PP pode ser submetido sem perdas significativas nas propriedades cai significativamente. Assim, é necessário um estudo detalhado no reprocessamento do material em questão, dependendo do nível de qualidade exigido para uma determinada aplicação.

4) A análise estatística comparativa de médias utilizada nesta etapa veio dar maior confiabilidade aos resultados obtidos para as propriedades mecânicas durante o reprocessamento e também foi importante para alertar da necessidade de uma análise estatística mais rigorosa quando se relatam dados obtidos em operações de reciclagem.

5) A maciça presença de polipropileno e polietileno nos lixos municipais, de indústrias transformadoras de plástico e automobilísticas torna elevado o interesse comercial na reciclagem destes materiais. Motivos econômicos ou técnicos tornam a separação do PP do

PEBD inviável, o que acarreta na utilização combinada deste material de forma indiscriminada e em proporções bastante variáveis. Por isto, este trabalho buscou também estudar a utilização destes materiais em diferentes proporções e a influência das condições do processamento nas características mecânicas dessas blendas.

6) As curvas de tensão-deformação mostraram-se bastante dependentes da composição das blendas, fornecendo curvas bastante distintas em características como escoamento, módulo e alongamento na ruptura. Não foi observado um comportamento global compatível com a lei das misturas para todas as composições, especialmente no que se refere à presença do escoamento e ao alongamento na ruptura, explicado pela incompatibilidade destas blendas. A composição com 50% de cada constituinte demonstrou um comportamento bastante atípico e distinto das outras composições, além de ter resultado nos mais baixos valores de alongamento na ruptura.

7) Para cada composição, o comportamento obtido foi bastante dependente da temperatura de processamento e diferentes blendas apresentam condições ótimas de processamento distintas. Não obstante, foi obtida uma variação monotônica (linear) da tensão de escoamento e módulo elástico com a composição da blenda, sendo maior para o PP puro.

8) A adição de 25% de PEBD no PP causa uma sensível mudança de comportamento tensão-deformação. Porém, esta variação pode ser tão degradante das propriedades dos polímeros quanto a utilização de uma temperatura de processamento inadequada, 10°C superior por exemplo. Para uma substituição parcial de PP por PEBD, sem ônus à tensão de escoamento e ao módulo elástico, foi estimada uma máxima fração de PEBD em torno de 10 a 15% em peso que pode ser incorporado ao PP.

9) Quando o PP (25%) é misturado ao PE puro, há uma redução significativa da resistência ao impacto da blenda, caracterizada pela fratura parcial do corpo de prova. Aumento posterior do teor de PP continua reduzindo a resistência e o modo de falha passa de dúctil a quebradiço na faixa de composição de 25 a 50% de PP. Ou seja, a resistência ao impacto aumenta com o teor de polietileno da blenda.

10) Este trabalho revelou a necessidade de realização de um estudo das condições de processamento ótimas de blendas PP/PEBD antes de utilizá-los nas usinas de reciclagem, quando se quer um produto competitivo de boa qualidade ou otimizar um processo de mistura já em andamento.

CAPÍTULO VIII

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em relação à reciclagem:

- Realizar um maior número de ciclos de extrusão para avaliação de alterações mais significativas nas propriedades de interesse do polipropileno;
- Para verificação da influência das condições de processamento na reciclagem, pode-se, por exemplo, variar a temperatura e a velocidade de extrusão, e
- Utilizar ciclos de envelhecimento alternados com ciclos de extrusão para verificação da resistência a degradação.

Em relação às blendas:

- Realizar análises térmicas e microscópicas para verificação das características das blendas preparadas;
- Investigar detalhadamente o que causou o comportamento distinto observado na composição de 50% de cada constituinte;
- Incorporar um terceiro plástico (e.g. polietileno de alta densidade) e verificar a sua influência nas propriedades das blendas;
- Estudar blendas de polipropilenos com diferentes índices de fluidez, e
- Utilizar as mesmas variações de composições de temperaturas com a utilização de compatibilizantes.

Em relação à injeção:

- Utilizar uma injetora mais moderna com parafuso e diferentes zonas de temperaturas no canhão e reavaliar o perfil de temperatura equivalente às temperaturas mencionadas no texto.

CAPÍTULO IX

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ajili SH, Ebrahimi NG, Khorasani MT. Studies on TPU/PP blend and comparing it with PVC used as blood bag. *Iranian Polymer Journal*, 12 (3): 179-184, 2003.
2. Albano C, Reyes J, Ichazo M, Gonzalez J, Hernandez M, Rodriguez M. Mechanical, thermal and morphological behaviour of the polystyrene/polypropylene (80/20) blend, irradiated with gamma-rays at low doses (0-70 kGy). *Polymer Degradation and Stability*, 80 (2): 251-261, 2003.
3. Andreopoulos AG, Tarantili PA, Anastassakis P. Compatibilizers For Low Density Polyethylene/Polypropylene Blends. *Journal of Macromolecular Science-Pure And Applied Chemistry*, 36 (9): 1113-1122, 1999.
4. Andreopoulos AG, Tarantili PA, Anastassakis P. Properties of low density polyethylene/polypropylene blends. *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry*, A35 (5): 751-761, 1998.
5. Aurrekoetxea J, Sarrionandia MA, Urrutibeascoa I, Maspoch ML. Effects of recycling on the microstructure and the mechanical properties of isotactic polypropylene. *Journal of Materials Science*, 36 (11): 2607-2613, 2001.
6. Bertin S, Robin JJ. Study and characterization of virgin and recycled LDPE/PP blends. *European Polymer Journal*, 38 (11): 2255-2264, 2002.
7. Billiani J, Fleischmann E. Influence of injection rate and melt temperature on polypropylene during injection-molding without packing. *Polymer Degradation And Stability*, 28 (1): 67-75, 1990.
8. Billingham NC, Calved PD. *An Introduction - Degradation and Stabilization of Polyolefins*, Aplied Science Publishers, London, 1983.
9. Blass, A. *Processamento de Polímeros*, Editora da UFSC, Florianópolis, 1988.
10. Blom Hp, Teh Jw, Rudin A. IPP/HDPE Blends - Interactions at lower HDPE contents. *Journal of Applied Polymer Science*, 58 (6): 995-1006, 1995.

11. Blom HP, Teh JW, Rudin A. PP/PE blends. IV. Characterization and compatibilization of blends of postconsumer resin with virgin PP and HDPE. *Journal of Applied Polymer Science*, 70 (11): 2081-2095, 1998.
12. Bonelli CMC, Martins AF, Mano EB, Beatty CL. Effect of recycled polypropylene on polypropylene/high-density polyethylene blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 80 (8): 1305-1311, 2001.
13. Burillo, G, Clough RL, Czvikovsky T, Guven O, Moel AL, Liu, W, Singh A, Yang, J, Zaharescu T. Polymer recycling: Potential application of radiation technology. *Radiation Physics and Chemistry*, 64: 41-51, 2002.
14. Camacho W, Karlsson S. Assessment of thermal and thermo-oxidative stability of multiextruded recycled PP, HDPE and a blend thereof. *Polymer degradation and stability*, 78 (2): 385-391, 2002.
15. Canevarolo SV, Babetto, AC. Effect of screw element type in degradation of polypropylene upon multiple extrusions. *Advances in Polymer Technology*, 21 (4): 243-249, 2002.
16. Canevarolo SV. Chain scission distribution function for polypropylene degradation during multiple extrusions. *Polymer Degradation and Stability* 70 (1): 71-76, 2000.
17. Cempre. Plástico rígido - O mercado para reciclagem. Capturado em 25 fev. de 2004. Disponível na Internet <http://www.cempre.org.br/>
18. Cho JH, Choi KS, Kim SY. Morphology and rheological properties of PE/PP blend fibers. *International Journal of Polymeric Materials*, 21 (1-2): 19-29, 1993.
19. Coutinho FMB, Mello IL, Santa Maria LC. Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 13 (1): 1-13, 2003.
20. Crespo, S. Desenvolvimento sustentável: as ONGs devem se engajar na elaboração das agendas 21 locais, *Proposta*, Rio de Janeiro, n. 77, jun/ago: 6-19, 1998.
21. Creswell CJ, Runquist OA, Campbell MM. *Spectral Analysis of Compounds*. Second Edition. April, 1972.
22. Dintcheva NT, La Mantia FP, Trotta F, Luda MP, Camino G, Paci M, Di Maio L, Acierno D. Effects of filler type and processing apparatus on the properties of the recycled "light

- fraction" from municipal post-consumer plastics. *Polymers for Advanced Technologies*, 12 (9): 552-560, 2001.
23. Ehrig RJ, Curry MJ. Introduction and history. In: Ehrig RJ. *Plastics Recycling: Products and Processes*. Hanser, New York, 1989.
 24. Fiebig J, Gahleitner M, Paulik C, Wolfschwenger J. Ageing of polypropylene: processes and consequences. *Polymer Testing*, 18 (4): 257-266, 1999.
 25. Forlin, FJ, Faria JAF. Considerações Sobre a Reciclagem de Embalagens Plásticas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Carlos, 12 (2): 1-10, 2002.
 26. Franco, A. Desenvolvimento local integrado e sustentável – dez consensos, *Proposta*, Rio de Janeiro, n. 78, set/nov: 6-19, 1998.
 27. Gahleitner M. Melt rheology of polyolefins. *Progress in Polymer Science*, 26 (6): 895-944, 2001.
 28. Goddard WA, Cagin T, Blanco M, Vaidehi N, Dasgupta S, Floriano W, Belmares M, Kua J, Zamanakos G, Kashiwara S, Iotov M, Gao GH. Strategies for multiscale modeling and simulation of organic materials: polymers and biopolymers. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 11 (5): 329-343, 2001.
 29. González-González, VA, Neira-Velázquez G, Angulo-Sánchez JL. Polypropylene Chain scissions and molecular weight changes in multiple extrusions. *Polymer Degradation and Stability*, 60: 33-42, 1998.
 30. Guerrica-Echevarria G, Eguiazabal JI, Nazabal J. Influence of molding conditions and talc content on the properties of polypropylene composites. *European Polymer Journal*, 34 (8): 1213-1219, 1998.
 31. Guerrica-Echevarria, G, Eguizábal, JI and Nazábal, J. Effects of reprocessing conditions on the properties of unfilled and talc-filled polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, 53: 1-8, 1996.
 32. Gupta AP, Saroop UK, Verma M. Melt rheological properties of polypropylene/LLDPE copolymer blends. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 42 (3): 357-372, 2003.
 33. Hinsken H, Moss S, Pauquet JR, Zweifel H. Degradation of polyolefins during melt processing. *Polymer degradation and stability*, 34 (1-3): 279-293, 1991.

34. Hope PS, Bonner JG, Miles AF. A Study of compatibilisers for recovering the mechanical-properties of recycled polyethylenes. *Plastics Rubber and Composites Processing And Applications*, 22 (3): 147-158, 1994.
35. Huang JM, Cheng HJ, Wu JS, Chang FC. Blends of poly(propylene) and polyacetal compatibilized by ethylene vinyl alcohol copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 89 (6): 1471-1477, 2003.
36. Incarnato L, Scarfato P, Acierno, D, Milana MR, Feliciani R. Influence of recycling and contamination on structure and transport properties of polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 89 (7): 1768-1778, 2003.
37. Incarnato L, Scarfato P, Acierno, D, Rheological and mechanical properties of recycled polypropylene. *Polymer Engineering and Science*, 39 (4): 749-755, 1999.
38. Ismail YS, Richardson Mow, Olley RH. Optimizing impact properties of PP composites by control of spherulitic morphology. *Journal of Applied Polymer Science*, 79 (9): 1704-1715, 2001.
39. Jansson A, Moller K, Gevert T. Degradation of post-consumer polypropylene materials exposed to simulated recycling-mechanical properties. *Polymer Degradation and Stability*, 82: 37-46, 2003.
40. Kalay G, Bevis MJ. Processing and physical property relationships in injection molded isotactic polypropylene .1. Mechanical properties. *Journal Of Polymer Science Part B- Polymer Physics*, 35 (2): 241-263, 1997.
41. Kallel T, Massardier-Nageotte V, Jaziri M, Gerard Jf, Elleuch B. Compatibilization of PE/PS and PE/PP Blends. I. Effect of Processing Conditions and Formulation. *Journal of Applied Polymer Science*, 90 (9): 2475-2484, 2003.
42. Kausch, H-H. *Polymer Fracture*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1987.
43. Kelen, T. *Polymer Degradation*, Van nostrand Reinhold, New York, United States, 1983.
44. Kim BJ, White JL. Compatibilized blends of PVC/PA12 and PVC/PP containing poly(lauryl lactam-block-caprolactone). *Journal of Applied Polymer Science*, 91 (3): 1983-1992, 2004.
45. Kolarik J. Simultaneous prediction of the modulus and yield strength of binary polymer blends. *Polymer Engineering and Science*, 36 (20): 2518-2524, 1996.

46. La Mantia FP. Mechanical properties of recycled polymers. *Macromolecular Symposia*, 147: 167-172, 1999.
47. La Mantia FP, Dintcheva NT. Thermomechanical degradation of filled polypropylene. *Macromolecular Symposia*, 194: 277-286, 2003.
48. Liang JZ, Tang CY, Man HC. Flow and mechanical properties of polypropylene low density polyethylene blends. *Journal of Materials Processing Technology*, 66 (1-3): 158-164, 1997.
49. Mano EB. *Introdução a Polímeros*, Edgard Blucher Ltda., São Paulo, 1985.
50. Mano EB. *Polímeros como Materiais de Engenharia*, Edgard Blucher Ltda., São Paulo, 1996.
51. Martins MH, De Paoli MA. Polypropylene compounding with recycled material I. Statistical response surface analysis. *Polymer Degradation and Stability*, 71 (2): 293-298, 2001.
52. Martins MH, De Paoli MA. Polypropylene compounding with post-consumer material: II. Reprocessing. *Polymer Degradation and Stability*, 78: 491-495, 2002a.
53. Martins MH, De Paoli MA. Estudo determina as melhores condições de processamento do polipropileno. *Plástico Industrial*, Fev: 24-32, 2002b.
54. Miller P, Sbarski I, Kosior E, Masood S, Iovenitti P. Correlation of rheological and mechanical properties for blends of recycled HDPE and virgin polyolefins. *Journal of Applied Polymer Science*, 82 (14): 3505-3512, 2001.
55. Neogi S, Hashmi SAR, Chand N. Role of PET in improving wear properties of PP in dry sliding condition. *Bulletin of Materials Science*, 26 (6): 579-583, 2003.
56. Ojeda, T, Moraes, L, Tokumoto, S, Samios, D, Quijada, R. Blendas de polipropileno com plásticos de engenharia In: III CBPOL - Congresso Brasileiro de Polímeros, v.1: 656 – 659, 1995.
57. Padilha GMA, Bomtempo JV. *Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia – Out/Dez.*, 1999.
58. Pereira MF, Sydenstricker, THD, Amico, SC. Statistical analysis of the influence of the injection molding temperature on the tensile properties of polypropylene. In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, 2003.

59. Phillips R, Herbert G, News J, Wolkowicz M. High-modulus polypropylene - effect of polymer and processing variables on morphology and properties. *Polymer Engineering and Science*, 34 (23): 1731-1743, 1994.
60. Pimbert S. Evaluation of the fractionated crystallization of isotactic polypropylene and high density polyethylenes in their blends with cycloolefin copolymers. *Macromolecular Symposia*, 203: 277-283, 2003.
61. Plastivida. Plástico. Capturado em 25 fev. de 2004. Disponível na Internet <http://www.plastivida.org.br/plastico/plastico.htm>
62. Raja A, Pendyala VNS, Xavier SF, Shah AC, Nair KB. Studies on antioxidants 1. Phenolic antioxidants as stabilizers for polypropylene. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 215: 1-10, 1994.
63. Radonjic G, Gubeljak N. The use of ethylene/propylene copolymers as compatibilizers for recycled polyolefin blends. *Macromolecular Materials and Engineering*, 287 (2): 122-132, 2002.
64. Rolim AM. A reciclagem de resíduos plásticos pós-consumo em oito empresas. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.
65. Ryan AJ, Stanford JL, Bras W, Nye TMW. A synchrotron X-ray study of melting and recrystallization in isotactic polypropylene. *Polymer* 38 (4): 759-768, 1996.
66. Santana RMC, Manrich S. Morphology and mechanical properties of polypropylene/high-impact polystyrene blends from postconsumer plastic waste. *Journal of Applied Polymer Science*, 88 (13): 2861-2867, 2003.
67. Shanks RA, Li J, Chen F, Amarasinghe, G. Time-temperature-miscibility and morphology of polyolefin blends. *Chinese Journal of Polymer Science*, 18 (3): 263-270, 2000.
68. Silverstein RM, Webster FX. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Ed. LTC S/A, 2000.
69. Smith, WF. Princípios de ciência e Engenharia dos materiais. McGraw-Hill Companies, 3^a edição, Lisboa, 1998.
70. Tai CM, Li RKY, Ng CN. Impact behaviour of polypropylene/polyethylene blends. *Polymer Testing*, 19 (2): 143-154. 2000.

71. Teh JW, Rudin A, Keung JC. A review of polyethylene-polypropylene blends and their compatibilization. *Advances in Polymer Technology*, 13 (1): 1-23, 1994.
72. Tobolsky AV, Mark HF. *Polymer Science and Materials*, Robert E. Krieger Publishing Co., New York, 1980.
73. Tselios C, Bikiaris D, Maslis V, Panayiotou C. In situ compatibilization of polypropylene-polyethylene blends: a thermomechanical and spectroscopic study. *Polymer*, 39 (26): 6807-6817, 1998.
74. Tsenoglou CJ, Kartalis CN, Papaspyrides CD, Pfaendner R. Restabilization of recycled, CaCO₃-filled polypropylene: Assessment of reprocessing induced modifications and processing stabilizer effectiveness. *Advances in Polymer Technology*, 21 (4): 260-267, 2002.
75. Vaccaro E, Dibenedetto AT, Huang SJ. Yield strength of low-density polyethylene-polypropylene blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 63 (3): 275-281, 1997.
76. Van Krevelen DW. *Properties of Polymers*, Elsevier Publishing Company, New York, 1990.
77. Wang Z. Toughening and reinforcing of polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 60 (12): 2239-2243, 1996.
78. Wassermann AI, Espindola LC, Castilhos AF, Holz N, Cardozo NSM. Análise da processabilidade na reciclagem de plásticos misturados. In: *Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul – SULMAT*, 2002.
79. Wen BY, Li QC, Hou SH, Wu G. Preparation and structure study of polypropylene/polyamide-6 gradient materials. *Journal of Applied Polymer Science*, 91 (4): 2491-2496, 2004.
80. Whelan T, Goff J. *Injection Molding of Engineering Thermoplastics*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
81. Whiteley KS, Heggs TG, Koch H, Mawer RL. Polyolefins, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Ed. B. Elvers et al, VCH, New York, United States, 487, 1982.
82. Yang MB, Wang K, Ye L, Mi YW, Wu JS. Low density polyethylene-polypropylene blends. Part 1 – Ductility and tensile properties. *Plastics Rubber and Composites*, 32 (1): 21-26, 2003a.

83. Yang MB, Wang K, Ye L, Mai YW, Wu JS. Low density polyethylene-polypropylene blends Part 2 - Strengthening and toughening with copolymer. *Plastics Rubber and Composites*, 32 (1): 27-31, 2003b.
84. Zhang G, Fu Q, Shen KZ, Jian L, Wang Y. Studies on blends of high-density polyethylene and polypropylene produced by oscillating shear stress field. *Journal of Applied Polymer Science*, 86 (1): 58-63, 2002.
85. Zienkiewicz OC, Taylor RL. *The Finite Element Method*, v. 1, McGraw-Hill, London, 1989.